新型含硼材料

郑学家　主编

XINXING HANPENG CAILIAO



化学工业出版社

新型含硼材料

郑学家　主编

XINXING HANPENG CAILIAO



化学工业出版社
·北京·

本书从新的视角论述了新型含硼材料现状及发展前景，同时也介绍了新型含硼材料在工业生产、日常生活、高新技术领域的应用。书中涉及无机及有机硼化合物共10个系列。

本书可供含硼材料科研、生产、应用人员及大专院校教学参考。

图书在版编目（CIP）数据

新型含硼材料/郑学家主编. —北京：化学工业出版社，2010.2
ISBN 978-7-122-07242-9

Ⅰ.新… Ⅱ.郑… Ⅲ.硼-应用 Ⅳ.O613.8

中国版本图书馆CIP数据核字（2009）第227098号

责任编辑：靳星瑞　　文字编辑：颜克俭
责任校对：洪雅姝　　装帧设计：周　遥

出版发行：化学工业出版社（北京市东城区青年湖南街13号　邮政编码100011）
印　　刷：北京永鑫印刷有限责任公司
装　　订：三河市万龙印装有限公司
720mm×1000mm　1/16　印张14　字数267千字　　2010年4月北京第1版第1次印刷

购书咨询：010-64518888（传真：010-64519686）　售后服务：010-64518899
网　　址：http://www.cip.com.cn
凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

定　　价：49.00元

编写人员名单

主　　编　郑学家

副 主 编　李洪岭　徐　强　任晓棠
钱兵荣　于长水

其他编写人员（按姓氏笔画排序）
于金芝　于德江　王海林　邓敏智
白东山　孙新民　杨　军　杨晓波
肖景波　宋明志　张吉昌　张丽霞
郑玉梅　郑吉岩　胡晓东　康　军

序

《新型含硼材料》介绍了含硼化工精细产品诞生的简史、产品特性、发展前景及生产与应用，可以说，现在这方面的书依然为数不多。改革开放30年来，虽然硼精细化工产品有了蓬勃的发展，但开发硼资源，促进硼砂、硼酸生产的论著还是不足。为了适应今后30年技术创新的需要，郑学家主编了这本关于硼及新型含硼材料的生产及应用的著作，将为我国硼工业经济腾飞起到一些推动作用。

第一，党和国家提出“西部大开发”和“振兴东北老工业基地”的战略以来，指明了硼工业发展的道路。正当东北硼镁矿资源枯竭、硼工业萎缩的时候，不失时机地及时开发辽东后备硼资源——硼铁矿，使振兴中国硼工业有了保障和基础。

第二，过去围绕“三硼”（硼矿、硼砂、硼酸）的生产技术需要，编写出版了不少书籍。《新型含硼材料》这本书适应了硼工业第三次发展机遇，拓宽了硼工业发展的道路。

第三，党的“以人为本”政策指导我们硼工业发展硼化工产品和含硼新型材料，为人类环保和人民生活水平的提高贡献力量，突出硼精细化工产品的作用。

郑学家主编的这本书均符合这3个要求，是一本硼工业方面有价值的参考书，故为序。

冉启培

2009年4月

目　　录

第一章　绪　论

第一节　硼化合物的分类

本书中所涉及的硼化合物，我们是从物性、组成、应用领域和行业习惯进行分类的，同时在书中也沿用了“含硼材料”这个称谓，共分了10个系列。

（1）硼氢化合物——硼烷系列及双氢化物，如硼氢化钠等。

（2）非金属硼化物，其中有硼氮化合物，如“硼嗪-无机苯”、氮化硼、硼磷、硼硫、硼硅化物、硼碳化物。

（3）金属硼化物，其中有含硼非晶形金属合金简称AM、稀土元素硼化物，以上两类硼化物，在硼专著和一些硼化物中均被列入“金属硼化物”一类中，以及其他金属硼化物如硼化镁、硼化钙等。

（4）含硼基本产品，其中有硼酸、钠金属及铵硼酸盐如十水四硼酸钠等系列硼酸盐、偏硼酸盐、过硼酸盐等。

（5）单质硼，其中应当包括晶体元素硼，而本书中主要介绍的是非定形元素硼以及硼-10同位素。

（6）硼的氧化物，即氧化硼（硼酐），我们在书中介绍时将其划在单质硼——硼-10同位素同一章中。

（7）硼卤素化合物及氟硼酸盐。

（8）特种形貌的硼衍生化合物——硼酸盐晶须。

（9）硼化物金属陶瓷这是国内新开发的一个硼系列含硼材料，我们将其划成一类。

（10）有机硼化合物，这是一个大系列的硼化物系列，本书重点介绍硼酸酯及烷基取代物和配位络合物。

第二节　硼化合物的结构及组成

本节就硼氢化合物、非金属硼化物、金属硼化物、稀土元素硼化物、硼酸盐、

有机硼化合物为例介绍其组成和结构。

一、硼烷的结构

1. 二硼烷

硼化合物中形成三电子键的主要条件是由于硼原子和氢原子电负性相近，它们共价半径都比较小，而且硼原子在 sp^2 杂化后还有一个空 p 轨道，因此在二硼烷 B_2H_6 中形成了二电子三中心键（氢桥）（如图 1-1 所示）。

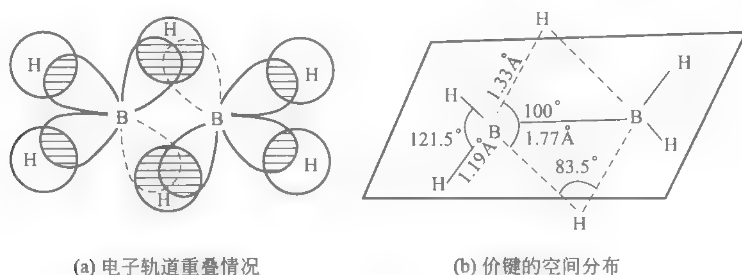


图 1-1　二硼烷的结构

这种键的键长比一般 B—H 的 σ 键的键长要大些，键角较小。这 2 个形成氢桥的氢原子在其他 4 个氢和 2 个硼所在的平面的两侧，而且是在与这个平面垂直的平面上。B—B 间的距离（0.177nm）约为硼原子的共价半径（0.088nm）的 2 倍。

这种三电子键的成键分子轨道是由两个硼原子各出半个电子，即好像一半时间内这个电子在这个分子轨道上，而另外一半时间内是在另一个分子轨道上，也就是说这个分子轨道中的一个电子有一半时间由这个硼原子供给，而另一半时间是由另一个硼原子供给，与氢的一个电子形成键，所以是成 B⋯H⋯B 桥式的三中心键（意味着 3 个原子共用 2 个电子），像 B—H 这样的键也叫做半键（half bond），它的键级（按鲍林方程式计算）为 0.48。

2. 其他硼烷的结构



图 1-2　丁硼烷（B_4H_{10}）的分子结构

（1）丁硼烷（B_4H_{10}）的分子结构如图 1-2 所示，在这个结构中 B_2 和 B_4 两个硼原子各与两个氢原子构成一个 BH_2 基（键角为 122°）；这两个硼原子又分别通过两个 BHB 氢桥键与 B_1 和 B_3 两个硼原子相连接。B_1 和 B_3 两者直接以 B—B 单键结合；它们还分别与一个氢原子形成 B—H 键，B—B 键和 B—H 键之间互成 118°角，B_1 和 B_4 之

间的距离是 0.184nm，B_2 和 B_4 之间的距离是 0.288nm。角 $B_4B_1B_2=98°$；$B_1B_2B_3$ 平面和 $B_1B_3B_4$ 平面间的二面角约为 121°。

（2）戊硼烷（B_5H_9）的分子结构如图 1-3 所示，它是一种对称性较高的结构。

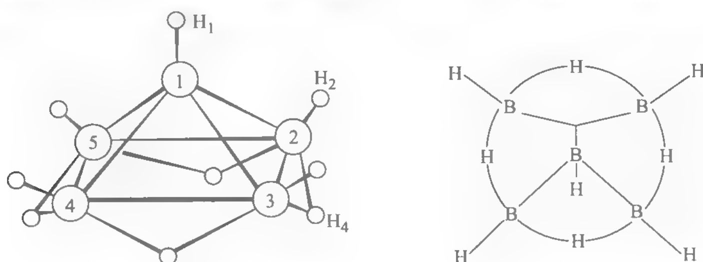


图 1-3　戊硼烷（B_5H_9）的分子结构

（3）癸硼烷（$B_{10}H_{14}$）的分子结构如图 1-4 所示，这是一种 B_{12} 二十面体的碎片结构。

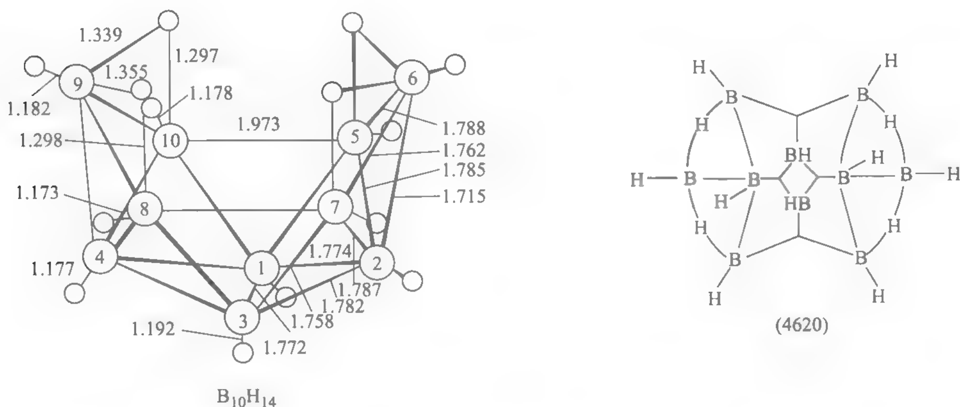


图 1-4　癸硼烷（$B_{10}H_{14}$）的分子结构

3. 三甲基硼

它的分子轨道形状可以表示如下：$(CH_3)_3B$ 以硼的 sp^2 杂化轨道成键，它具有平面结构，如图 1-5 所示。

二、非金属硼化物的结构

1. 碳化硼结构

如果用碳代替金属在高温下使氧化硼还原，其产物主要取决于适当的反应条件。它通常近似于 B_4C，是一般的商品碳化硼。但只要细心地操作便可获得 B_5C，用直接合成的方法，也可以由元素获得碳化硼。通过对一些可变性的晶体结构的研

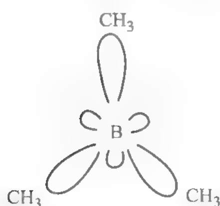


图 1-5　三甲基硼的平面结构

究，便可描绘出碳化硼体系结构图（图 1-6）。

文献中说明了基本组织中含有 3 个 B_4C 这样的组织单元，即构成了 $B_{12}C_3$，晶格中的硼原子排列在它们的二十面体中，这个二十面体带有一个横排在它们之间的 3 个碳原子所组成的链。或者，结构为菱形晶体硼，间隙原子作为桥键单元代替了 δ 键。在这些间隙中存在着的碳原子表明，同 α 硼的密度（$2.46g/cm^3$）相比较大，为 $2.52g/cm^3$，并且也降低了化学活性。然而，最有趣的特性是：在一排当中的 3 个边是不相等的，中间的同两边的不同。中心的碳原子可以被硼取代，在 $B_{12}C_3$ 单元组织中，生成—C—B　C　链，但是，外面的碳原子却不能被硼原子取代。

除了碳或硼间隙原子组成晶格之外，对于其他非金属原子也是适应的。如硅、磷、砷、氧、硫等。而只有碳原子能够形成三原子链。但也有例外，在 $B_{12}Si_3$ 结构中，硼原子占据着中心位置，而在这个二十面体中硅却取代了它。在低磷化物——$B_{13}P_2$ 中，硼原子可能位于行的中心。但是，在低硫化物 $B_{13}S_2$ 中，这种链的序列却为：孔—S—孔。

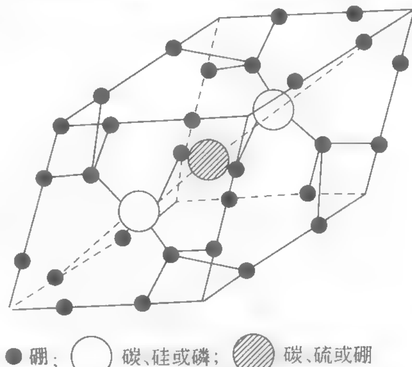


图 1-6　碳化硼的菱形结构

2. 氮化硼的结构

二元化合物的性质既取决于组成该化合物的元素性质，又取决于它们之间的键类型。当这两个因素之中的一个确定之后，就可以分析出化合物的性质。例如，人们知道最硬的物质金刚石和很软的黑色石墨在化学成分上是没有差别的。Wohler 和 Deville 正是通过弯曲断裂的方法，用毗邻的元素，直接模拟进行探索试验，选择这种金属的硼化物具有“金刚硼”或“石墨”的结构。后来找到了一种较为类似的模拟方法，以 1∶1 的比例进行结合，最终的产物——氮化硼具有六方晶体和立方晶体的变化。

六方型氮化硼是应用较普遍并较易制备的一种结构。它在晶体结构和物理性质方面同石墨很类似，特别是它的光滑而又柔软的手感，但颜色为白色，在晶格重叠方面与石墨是不同的。尽管物理性质是类似的，但是，氮化硼是一种化合物，导致了其产物上具有一些难以琢磨的特点。例如，石墨是一种导电体，而氮化硼没有自由电子云，它是绝缘体。由于没有自由电子所以颜色就不同，固体润滑性能就差。

在 Wohler 和 Deville 的研究工作一百年后，R. H. Wentorf 报道过金刚石和立

方型氮化硼，它们之间是极其相似的。它们都是半透明的，并都很坚硬，而且又都是在高温下从它们相应的六方型晶体制备得到的。立方体氮化硼的商品名称为“Borazon”，在高温下抗氧化。同石墨相比，其化学性质的不同，取决于它的六方体多晶型物（图 1-7、图 1-8）。

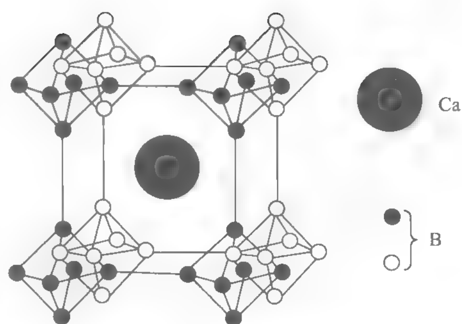


图 1-7　CaB_6 的晶格结构

六硼化钙具有上述优异性能是与其晶格结构密不可分的。CaB_6 具有立方晶体结构。体积小的硼原子形成三维的框架结构。硼原子之间以共价键连接，导致其有高的熔点。同时，钙原子与周围的硼原子之间没有价键连接，钙原子被包围在硼原子的网络结构中，钙原子是自由的，所以具有一定的导电性和优异的防电磁辐射的性能。

CaB_6 作为一种新型的半导体硼化物，也称为硼化物陶瓷，在常温下，可以有 3 种状态：粉末状、多晶体和单晶体。

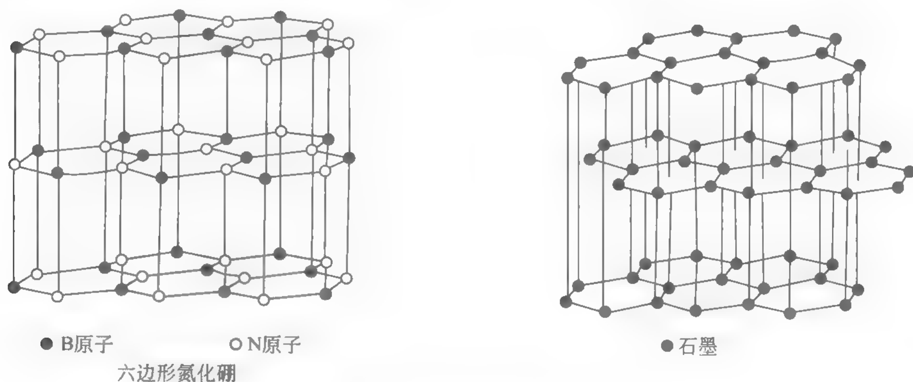


图 1-8　六边形氮化硼和石墨的结构

具有六角层形结构的金属二硼化物几乎和碳化硼同样硬，此外它们还具有两个更重要的性质——与金属相当的导电性和抗熔融金属的侵蚀作用。在许多情况下金属二硼化物比原金属单质具有更好的导电性，例如 TiB_2。这种良导电性再加上对熔融态铝的耐蚀性导致了将二硼化钛作为阳极电极棒的设想，后来用在 Hall-Heroult 还原电池上。尽管一些较基础的研究已由军工投资完成了，但是民用工业潜在的需要也促进了产生更奇特硼化物及其更广泛的应用，TiB_2 就是一个例子。二硼化钛及有关的硼化物可以满足极硬表面的处理和抗熔融金属的需要，人们现在正致力于这方面所需要技术的努力，除此以外，它还不能用于其他目的。

三、金属硼化物的结构

差不多每种金属都能生成一种以上的硼化物，在某种情况下，甚至只通过一种金属原子，便可以得出金属和硼在化学式中的比例关系，金属与硼在化学式中的比例可由一般化合价求出。硼化物都是结晶的固体，其结晶状态受堆积因素所决定。从金属硼化物的制备过程中发现，硼原子具有很强的在可能地方成键的趋势（表 1-1）。

表 1-1 部分硼化合物化学组成及结构式

名称	化学组成式	化学结构式
硼酸	H_3BO_3 或 $B(OH)_3$	$B(OH)_3$
偏硼酸钠	$NaBO_2 \cdot 4H_2O$ 或 $Na_2O \cdot B_2O_3 \cdot 8H_2O$	$NaB(OH)_4 \cdot 2H_2O$
十水四硼酸钠	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ 或 $Na_2O \cdot 2B_2O_3 \cdot 10H_2O$	$Na_2[B_4O_5(OH)_4] \cdot 8H_2O$
五水四硼酸钠	$Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$ 或 $Na_2O \cdot 2B_2O_3 \cdot 5H_2O$	$Na_2[B_4O_5(OH)_4] \cdot 3H_2O$
四水四硼酸钠	$Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$ 或 $N_2O \cdot 2B_2O_3 \cdot 4H_2O$	$Na_2[B_4O_5(OH)_2] \cdot 3H_2O$
四水五硼酸钾	$KB_5O_8 \cdot 4H_2O$ 或 $K_2O \cdot 5B_2O_3 \cdot 8H_2O$	$K[B_5O_6(OH)_4] \cdot 2H_2O$
硬硼钙石	$Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$ 或 $2CaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 5H_2O$	$Ca[B_3O_4(OH)_3] \cdot H_2O$
钠硼解石	$NaCaB_5O_9 \cdot 8H_2O$ 或 $Na_2O \cdot 2CaO \cdot 5B_2O_3 \cdot 16H_2O$	$NaCa[B_5O_6(OH)_6] \cdot 5H_2O$
斜硼钠钙石矿	$NaCaB_5O_9 \cdot 5H_2O$ 或 $Na_2O \cdot 2CaO \cdot 5B_2O_3 \cdot 10H_2O$	$NaCa[B_5O_6(OH)_4] \cdot 3H_2O$
聚硼酸	$Na_2B_8O_{13} \cdot 4H_2O$ 或 $Na_2O \cdot 4B_2O_3 \cdot 4H_2O$	—

当硼原子同金属原子的比率超过 2 或 3 时，单个硼原子相距较远，以至于它们之间不可能直接成键，存在于晶体之中。产物含有渗碳体（Fe_3C）或 CuA_{12} 的结构。当硼原子的浓度增加时，硼原子便能连接成对，然后成为锯齿型链、支链、双链、六方晶网，最后成为三维空间结构。

过渡金属元素的二硼化物，是最被广泛研究的一种化合物。这些化合物的母体金属原子都具有一个严密的六方晶型结构，并拥有较小的硼原子填加在空隙之间，构成了一个完整的六方晶型网络（图 1-9）。当硼原子的比例增强超过 MB_2 时，它们便趋向聚合成群，形成 B_6 规则的八面晶体。在 MB_4 的情况下，便使六方晶格变

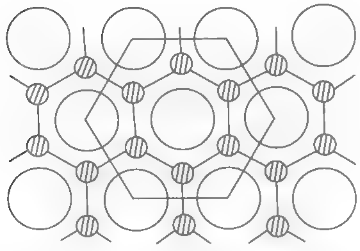


图 1-9 MB_2 硼化物的六方晶结构

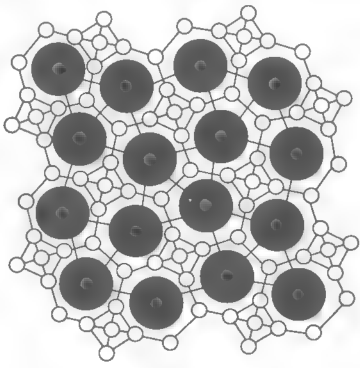


图 1-10 MB_4 络合物网状结构

形，成为精致的络合物网状结构（图 1-10）。这种结构可以看做是介于 MB_2 和 MB_6 六面体硼化物之间的一种结构形式。

当六面体硼化物同 MB_{12} 相结合时，聚合的硼群便成为庞大的单原子。含有 24 个硼原子的网络围绕在每一个金属原子的周围。在 6 个方向上，B—B 键把 B_6 八面体连接在一起，形成了一种坚实结构。MB_4 立方体结构如图 1-11 所示。MB_{12} 立方体结构如图 1-12 所示。

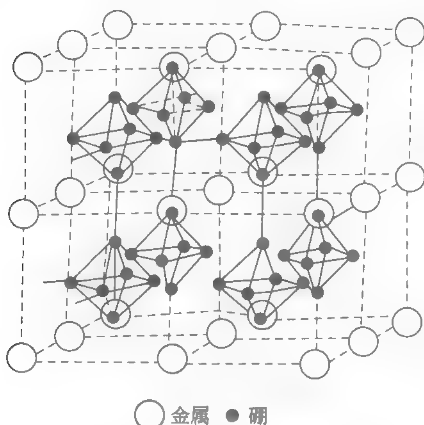


图 1-11　MB_4 立方体结构

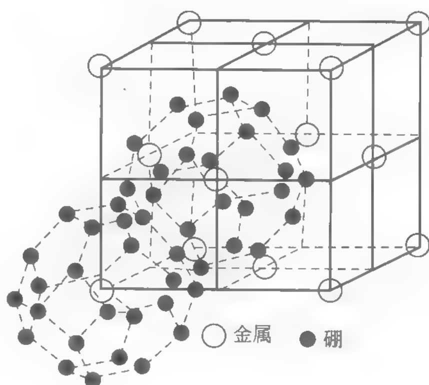


图 1-12　MB_{12} 立方体结构

十二碳硼化物具有简单岩盐立方体结构，M 和 B_{12} 立方八面体集群占据着网格的位置，类似 Na 和 Cl 的结构。金属原子再次同 24 个原子网络相连接，但不同的是，这种类型的硼化物只是由具有比较大的原子半径的金属原子如铀、锆所构成的。有效点是处于临界位置，如铪比锆原子稍微小一些，它不能形成十二面体硼化物。

四、硼酸和金属硼酸盐的结构

正硼酸的晶体结构为六角对称层格，如图 1-13 所示。

在这个结构中一个硼原子以共价键在同一平面上与 3 个氧结合，而每个氧原子除与硼以共价键相结合外，还与相邻 2 个氧原子以氢键相结合，因此可以认为 BO_3 基团是各种硼酸盐的结构单位，由此有下列几种类型的结合。

(1) 单个 BO_3 基团作为阴离子：BO_3^{3-}（正硼酸根），如 H_3BO_3。

(2) 两个 BO_3 基团由共用氧原子而连接起来的阴离子 $B_2O_5^{4-}$（焦硼酸根），结构如图 1-14 所示。

晶体硼中的基本构型体是一个 12 原子的二十面体，在化合物中硼原子有一种很强的趋向，即结合到一起成为簇体。它们的组合结构就好像是一个大的单原子。在这种结构中，硼原子构成很强的网络，二十面体的坚实结构以三维立体的形式结

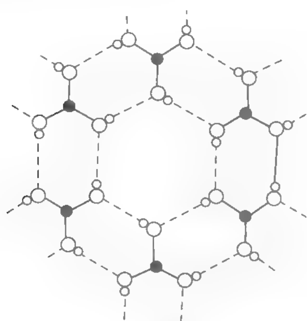


图 1-13　正硼酸的晶体结构

● B原子；○ O原子；○ H原子；
虚线—氢键；实线—共价键

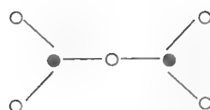


图 1-14　$B_2O_5^{4-}$ 的结构

合在一起，形成较大面积的空隙“洞”，具有抑制外界原子的作用。

在 α-三角晶系硼中，如图 1-15 所示。此种硼是在低于 1100℃所生成的，二十面体在轻微变形的方形紧密的阵集中，其排列是比较简单的。它们以一般的方式部分地连接在一起，或者以 3 个中心部分地连接在一起。它们的结合力较弱，因为它们的键比一般情况下要长。这些弱点就是这种多晶型物体在高温条件下化学稳定性差的原因所在。而这种多晶型物体在高温 1500℃时便转变成稳定的 β-三角晶形式。β 型的单元组织也是相当复杂的，它含有 108 个硼原子。但是，并不是 9 个二十面体。四方晶硼是第三个重要的多晶型物体，每 4 个 B_{12} 的二十面体，只含有 2 个未成型的硼原子，是一个含有 50 个原子的组织，此种结构是在单晶硼中被发现的，同 α-AlB_{12} 的结构特别类似。

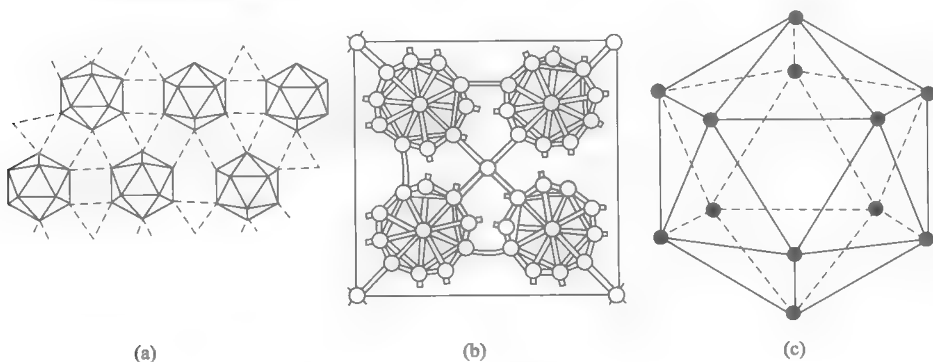


图 1-15　晶体元素硼结构

氧化硼在玻璃结构中的网状结构如图 1-16 所示。金属硼酸盐中的基本结构如图 1-17 所示。

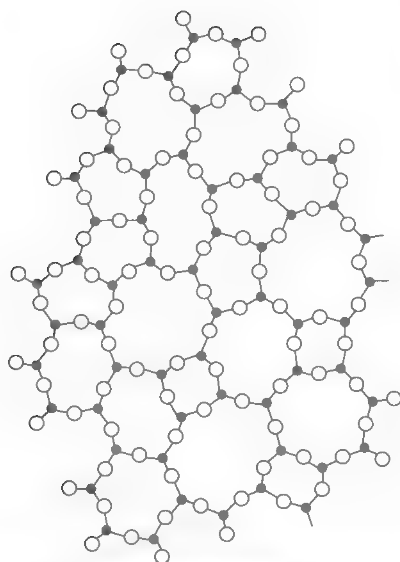


图 1-16　氧化硼在玻璃结构中的网状结构

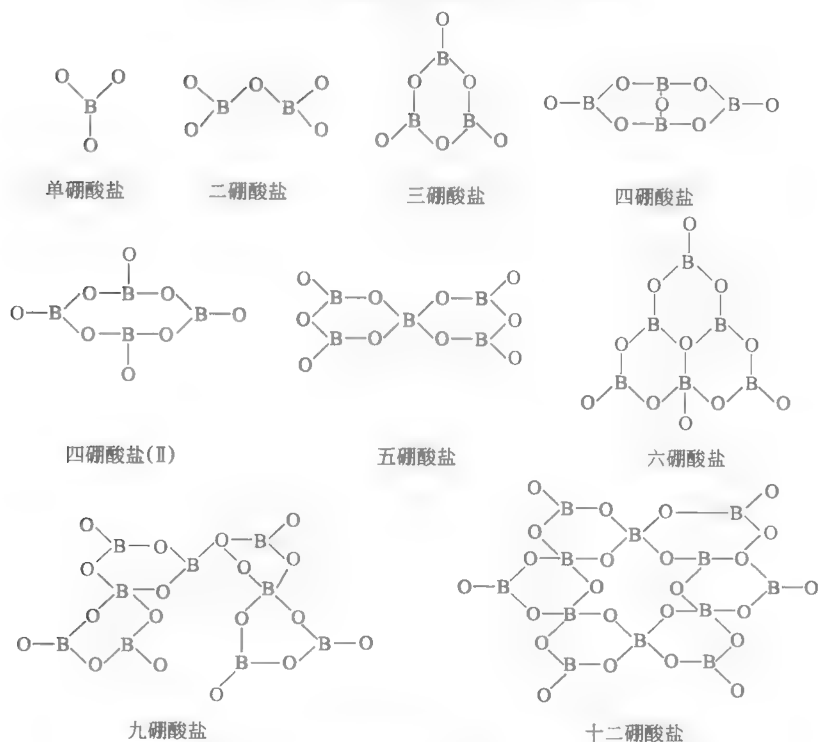


图 1-17　金属硼酸盐中的基本结构

五、金属硼化物及稀土元素硼化物的组成

见图 1-18 所列。

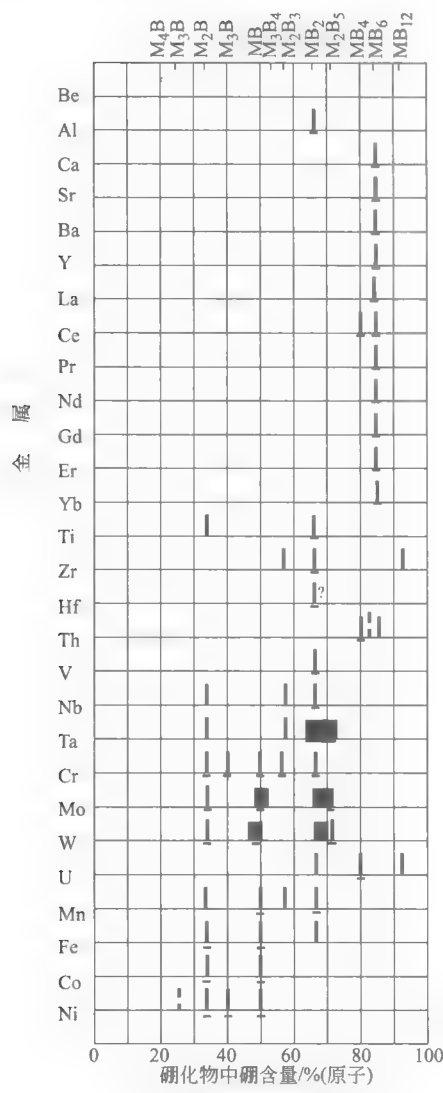


图 1-18　金属硼化物组成图

六、硼及硼酸盐的组成

见表 1-2 所列。

表 1-2　硼及硼酸盐的组成

序号	名称	分　子	相对分子质量	无水硼砂含量/%	B_2O_3/%	B/%	H_2O/%
1	十水四硼酸钠	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	381.4	52.8	36.5	11.4	47.2
2	五水四硼酸钠	$Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$	291.4	69.1	47.8	14.9	30.9
3	无水四硼酸钠	$Na_2B_4O_7$	201.4	100	69.2	21.5	0
4	硼酸	H_3BO_3	61.8		56.3	17.5	51.6
5	四水偏硼酸钠	$Na_2B_4O_4 \cdot 4H_2O$	139.6		49.9	15.5	51.6
6	氧化硼(硼酐)	B_2O_3	69.8		100.0	31.1	0
7	八硼酸钠(四水)	$Na_2B_8O_{13} \cdot 4H_2O$	412.5		67.5	21.0	17.5
8	一水过硼酸钠	$Na_2BO_3 \cdot H_2O$	99.8		69.7	10.8	18.0
9	四水过硼酸钠	$Na_2BO_3 \cdot 4H_2O$	153.8		32.6	7.0	46.8
10	元素硼	B	10.8		321.8	100	

七、常用含硼合金的组成

硼铁是炼钢时的去氧剂和硼加入剂；在钢中含 0.001%以下的硼时，就可增加淬硬性。又例如碳化硼（含铁）合金和锰硼（含钛）合金都是有色合金冶炼中的清洁剂和去氧剂；硼化钙（含铁、碳）合金是冶炼高导铜和其他铜合金的去氧剂；镍硼（含碳、铝、硅）合金是冶炼镍基高温合金的去氧剂等。现将一些常见的硼合金及其组成介绍如下。

碳化硼合金：52%～58%B，32%～39%C，其余是铁。

硼化钙合金：40%～45%B，30%～35%C，14%～18%Ca，其余是铁。

硼铁合金：10%～14%B，其余是铁。

锰硼合金：17.5%B，75%Mn，3%C，1.5%Si，其余是铁。

镍硼合金：15%～18%B，1.5%Si，1.0%Al，0.5%C，其余是镍。

含硼硅铁合金（硼轴承）：0.04%～0.08%B，47%～51%Si，其余是铁。

含硼铁钛合金（硼轴承）：0.33%B，27%～32%Ti，2.25%Si，1.5%Al，0.55%Co，0.10%C，0.03%P，其余是铁。

铁钛合金（硼轴承）：0.11%～0.15%B，66%～68%Ti，3.50%Al，0.10%C，0.10%Si，0.10%Cu，0.03%P，其余是铁。

铁锆合金（硼轴承）：50%～60%Zr，10%～13%Al，8.0%C，0.8%Mn，0.5%Si，其余是铁。

Borosil 合金：3.5%B，43%Mn，其余是铁。

Carbortam 合金：1.5%B，1.7%Ti，6.0%C，3.0%Si，1.5%Al，其余是铁。

Grainal No. 1 合金：0.2%B，25.0%V，15.0%Ti，10.0%Al，其余是铁。

Grainal No. 79 合金：0.5%B，20.0%Ti，13.8%Al，8.0%Mn，5.0%Si，

4.0%Zr，其余是铁。

第三节　硼及硼化合物的应用领域

硼及硼化合物在国民经济各部门、工农业生产中有着广泛的应用，在现代科学技术、国防、高新技术领域发挥了重要的作用，现就在机械加工、电子工业、能源工业、国防工业、玻璃纤维制造、木材加工、冶金工业、石油开采及石油化工各领域，化学工业、农业、轻工业、材料工业等各部门的应用列表介绍如下［表 1-3(a)、(b)］。

表 1-3 (a) ［一］硼化合物在机械加工、电子工业、能源工业、国防工业、玻璃纤维工业、材料工业、冶金工业、石油工业的应用

部门	硼化学品名称	主要作用及功能
一、机械加工	元素硼 碳化硼 氮化硼 磷化硼	渗硼能提高表面硬度，是超硬无机材料，用于变速箱主轴及传动齿轮，CO Cr-W 含硼材料做机械密封静环高强螺栓，研磨材料，钻孔及抛光用 喷嘴，陶瓷装甲、高温润滑和脱模剂
	氟硼酸铵	特殊焊药，铝铜焊药
	氧化硼	在惰性气体气氛下 650℃时可用作润滑剂
	硼纤维 氮化硼纤维	火箭及耐高温结构材料，各种高温结构材料
二、电子工业	硼化钇 硼化铈 硼化镧 硼化钐等	发射阴极，加速器离子束电源阴极，磁整流器阴极，电子束枪阴极，合金电子熔炉阴极，半导体技术，原子反应堆控制棒剂
	氧化硼 硼化铝 硼酸 二硼酸锰	电容器介质组分，半导体掺杂剂，半导体材料
	硼酸铵 元素硼 磷酸硼 三溴化硼 氮化硼 硼化钙 硼酸钙	超高压填料 制造超低损电介质 半导体固相掺杂，雷达传递窗和天线介质 电子技术 陶瓷绝缘子
三、能源工业	硼砂	B_2O_3 熔点低，是高温金属熔解剂，新制成功的 LCZ 锅炉除渣剂的添加剂，节能降耗，延长锅炉寿命，效果良好
	乙二醇硼酸盐	汽油抗爆剂
	B-11	硼的热核裂变可能成为一种新能源
四、国防工业	磷化硼 硼化镧	用于半导体高温整流材料、掺杂材料、电子管、阴极射线管
	硼化钙 硼化铬 氮化硼及其纤维 硼纤维 碳化硼	原子能工业护板材料 高温核反应器中子吸收材料，防放射线，是火箭材料的包装物，火箭信管、闪光信号，用于宇航复合材料及高温陶瓷纤维制造

续表

部门	硼化学品名称	主要作用及功能
四、国防工业	有机硼高分子化合物	是火箭、原子能工业结构材料
	乙硼烷 戊硼烷 十硼烷	高能燃料，也用于橡胶熟化剂
	元素硼 超细硼粉 硼烷 三氯化硼	用于高能燃料、中子计数器、聚氯乙烯、聚乙烯涂料、防护热中子硼纤维原料，光波导向装置
	硼-10、硼铁 硼氢化铝 硼氢化钠	核反应堆防护控制，与中子反应生成锂和 α 粒子、中子计数管 高能燃料合成 核子动力学、热变电装置
五、玻璃纤维工业	硼酸、硼砂 硼酸钙	用于无碱玻璃纤维、有碱玻璃纤维、绝缘材料、大型电机和发电机的制造，含硼玻璃纤维
六、木材加工	硼酸、硼砂 八硼酸钠 五硼酸铵	用于木材加工、防腐
七、冶金工业	钛、锂、铍、钒、锰、铬、钼、钨、钴、镍、锆、铪、铌、钽等硼化物	炼制硬度大、耐磨性能好、耐热、抗氧化、电阻与温度有线性关系的特种合金，用于金属陶瓷、耐磨涂层、高温电阻、坩埚内衬、填空喷镀、耐腐蚀化工设备
	六方氮化硼	耐热、润滑、绝缘，做高温坩埚，固体润滑剂
	立方氮化硼	高硬难熔，代替金刚石
	硼酸钙 氧化硼 五水硼砂 碳化硼	代替萤石，减少污染，是冶金工业的添加剂、助熔剂，用于制造合金钢、硬质合金、宝石、黄铜、青铜的熔炼
	硼酸	是精炼镍的助熔剂
	晶体硼酸钙	可作钢（合金钢、不锈钢、普通钢）的抗粉化剂
	四氯化二硼	用于钢材硼化
	硼化铁 含硼生铁 氟硼酸钾	特殊钢的硬化剂，沸腾钢的脱氧剂，内燃机汽缸缸套、球磨机钢球
	四硼酸锂 氟硼酸钠	用于金属冶炼和消气及非铁金属的精炼
八、石油工业	硼砂	在石油钻井中加 0.5%～0.75%硼砂能降低悬浮泥浆的黏度
	氟硼酸银	乙烯分离、丙烯和苯的烃化反应
	硼铝催化剂 Ni-Co 硼化物 氟化硼 硼氢化物 磷酸硼	是石油化工的氢化、去氢反应的催化剂，多相酸性催化剂

表 1-3（b）［二］硼化合物在化学工业、农业、轻工业、材料工业的应用

部门	硼化学品名称	主要作用及功能
九、化学工业 1. 硼化物 2. 医药	氟硼酸铬	铬的电镀
	硼砂、硼酸	是硼化物制造的基本原料
	硼氢化钠 硼氢化钾	在有机选择性基团的还原反应中作醛酮类和酰氯类的还原剂，用作催化剂，应用在酯化、烷基化、聚合、异构化、磺化和硝化、制造各种维生素、激素、抗生素
	硼砂甘油	治小儿口腔疼痛
	硼酒石酸	鼻腔咽喉的收敛剂
	硼杂环	治疗癌症肿瘤、杀菌
	硼柠檬酸镁 硼酸甘油	医药用
3. 橡胶 塑料 染料 有机化工	偏硼酸钙	PVC 塑化剂、聚酯催化剂
	氮化硼	橡胶填料
	硼酸酯 硼烷	塑料的发泡剂和作多孔橡胶，天然橡胶和硅橡胶的硫化剂
	四硼酸钴	是合成树脂的固化催化剂
	偏硼酸铜	是凡士林染料显色剂
	氟化硼乙醚 络合物 硼嗪	有机合成催化剂、橡胶合成催化剂、还原剂
	过硼酸钠	在生产尼龙中应用
4. 油漆 颜料	偏硼酸钙 偏硼酸钡 硼酸铅 硼酸锰	是新型防锈颜料，代替红丹，减少污染，有阻燃作用，是油漆的催干剂，也用于防火涂料
	偏硼酸铜 四硼酸铜	是防锈颜料、瓷用颜料
	磷酸硼	催化剂热稳定性颜料、耐热颜料
	二硼化锆	涂料
5. 精细化工	各种硼化物	化学试剂
	氟硼酸锌	耐洗耐磨纺织品中用作树脂固化剂
	氟硼酸亚锡	防止商品粮食产生有机酸
	过硼酸钠 偏硼酸钠	高级洗衣粉、肥皂、家用洗涤剂中占 30%，较过碳酸钠稳定，是良好的漂白剂，也用于制造牙膏、牙粉、化妆品
	五水硼砂 偏硼酸钠	黏结剂、彩色玻璃
	硼酸钙	乙二醇防冻剂
	磷化硼	光学吸收及超硬无机材料

续表

部门	硼化学品名称	主要作用及功能
5. 精细化工	偏硼酸钡	蛋白胶的防霉剂
	硼酸	制化学香料水杨醛、糨糊、胶黏剂
	二硼酸铵	尿素-甲醛树脂中和剂
	硼酸酯	化妆品
	硼酸镁	保存剂
十、农业 1. 肥料	硼砂 硼酸 硼酸铵 含硼复合肥 含硼混合肥	硼是植物必需的养分之一，关系到植物分泌，影响糖类的转化和细胞的再生能力及种子萌芽、花粉孕育结实。促进早熟，增强抵抗自然灾害能力。改善品质如提高作物的含油量、含糖量，在植物干物质组成中硼约占 0.002%，是微量元素肥料，国内已用在油菜、棉花、小麦、甜菜、柑橘、蔬菜等作物上，效果显著
2. 农药	五水硼砂 八硼酸二钠	除草剂、土壤消毒剂、除莠剂
	偏硼酸铜	杀虫剂和小麦锈病的防治
	三氟化硼	烟熏剂
	硼杂环	杀菌剂、杀虫剂
	五硼酸钠	阻燃剂、杀菌剂，与 $NaClO_4$ 共用作脱叶剂、除莠剂
	硼酸锌	杀菌剂
	水溶性硼酸盐	硼对霉菌、昆虫是一种毒素，但对人畜来说，硼是一种安全农药，国外把可溶性硼酸盐和农药一起喷洒，也制成 Cobex 农药
十一、轻工业 1. 玻璃	硼砂 硼酸 氧化硼 偏硼酸钙 硼酸铅 偏硼酸锂 四硼酸锂	硼能控制玻璃的热膨胀性，使玻璃承受热冲击，是良好的助熔剂，硼硅玻璃的重要原料。在 Pyrex 玻璃中 B_2O_3 占 13.5%，耐高温玻璃中占 30%，是玻璃纤维、实验室玻璃和密闭光束灯头等的重要原料。能改善玻璃的透光性能。在保温瓶中配 B_2O_3 2%～3%就可减少炸损。在光学玻璃中能缩短光谱中的蓝光，也用于制造荧光屏和电发光设备
2. 搪瓷 陶瓷 釉料	硼酸、硼砂 无水硼砂 偏硼酸硼 四硼酸锂 磷酸硼 硼酸铝 硼化钛	是搪瓷、瓷釉的拼料，也用于特种玻璃和不透水陶瓷。在搪瓷单层膜静电作用中具有极好的耐热耐磨性，增强光泽，容易清洗。在墙砖、地板砖用硼硅釉料中，B_2O_3 占 21%，PbO 占 67%，并能提高坚牢度。金属陶瓷用硼化钛
3. 纺织 造纸 塑料制品	硼酸、硼酸锌 三氟化硼的络合物 氟硼酸铵 氟硼酸锂 偏硼酸钙 偏硼酸钡 偏硼酸钠 硼泥 过硼酸钠 过硼酸钾 硼酸酯	防火纤维的绝热材料。也是造纸工业的阻燃剂、添加剂；纺织工业的漂洗剂、媒染剂、洗涤剂，脱脂和脱臭剂，后整理剂，增强手感。偏硼酸钠用于织物精整施糨、除垢和阻燃。硼酸酯是增塑剂。硼泥在塑料制品中作填料和补强剂。硼酸与废纸制防火绝热层。还是塑料的发泡剂

续表

部门	硼化学品名称	主要作用及功能
4. 电镀 蚀刻 印刷 照相	硼酸 过硼酸钠 过硼酸钾 氟硼酸 氟硼酸亚锡 氟硼酸亚铁 氟硼酸镉	在电镀液中起缓冲作用，调整 pH 在适当范围，防止镀层变脆多孔。硼酸和氢氧化镍形成络合物，改进镀层质量。是金属表面净化剂和蚀刻剂、添加剂、电镀浴、电铸板壳
	硼酸锰	是印刷油墨的干燥剂
	四硼酸铜	印刷、瓷器着色
	四硼酸钾	重氮型显影液
十二、材料工业	硼酸盐晶须 硼酸镁、硼酸铝、硼酸	非金属、树脂及金属材料添加剂
	二硼化镁	超导材料
	含硼非晶形合金	代替硅钢片，可节能 50%以上
	硼化物金属陶瓷（碳硼基硼钛、硼锆基）氮化硼金属陶瓷	核工业、火箭喷嘴、高温轴承、热电保护管、汽车部件

第二章 高能燃料、氢气制备源——硼氢化合物

第一节 硼烷系列

一、发现简史

早在 1881 年，琼斯(Jones) 等发现，在硼化镁(Mg_3B_2) 和盐酸起作用时放出的气体中，有少量硼氢化合物存在，由于当时缺乏对潮气敏感和对氧气敏感的物质进行分离和提纯的技术和设备，对硼氢化合物的研究因之受到了限制。直到 1921 年，主要由斯托克（A. Stock）建立了低温高真空分馏技术设备来分离和提纯这类化合物，这类化合物的研究才得到了发展。

四硼烷(B_4H_{10}) 是第一个被发现的硼氢化合物，后来又发现了其他硼氢化合物，即通式为 B_nH_{n+4}(n=2，5，6 或 10) 及 B_mH_{m+6}(m=4 或 5) 的化合物，近年来发现了新的高级硼烷，已不被这两个通式所限。

硼氢化合物，由于特殊的化学性质和特殊的化学结构给原子价学说提出新的问题，这点早就引起了化学家的注意，但是直到 1946 年左右，这类化合物才找到了实际用途。近几年来硼氢化合物已投入工业生产，在高能燃料方面得到应用。

在第二次世界大战前，硼氮化物很少被人所知。Stoke 和他的同事们在 1920 年和 1930 年用酸解硼镁石的方法在实验室制出了大量二硼烷和毫克量级的高级硼烷和氯化物。这样向人们充分展示了一个化学上完整的新领域。由于军需的刺激，使通常需要花费几十年时间完成的计划大大提前了：不仅把理论研究的时间压缩至几年，而且必须保证合同，公司在 1950 年间向美国政府提供以吨计的高级硼烷。当时，这是一项被列入头等保密的计划。

硼烷用来作为高能燃料，液化硼烷不单单是用于装配在航空器上的空气吸入式发动机，使用硼烷产生能量大大超过烃类燃料；它可以使当今的洲际弹道导弹具有理想的推力和射程。由于它的很高的生产成本、在空气中的自燃性和很强的毒性，

还有其他技术上、经济上的原因，至今为止硼烷实际上并未被投入军工生产。

不管它包含的效果有多大，不管美国已耗费几亿美元的成本，硼烷带给商业上有价值的东西还是支离破碎的。事实上，除了少数可能的例外，硼烷只能作为燃料和推进剂。即使毒性不能成为排除它作为民用燃料的原因，成本也是很成问题的。在经济效益上是不合理的。但是要排除两个例外情况：把硼氢化合物作为还原剂使用；把硼烷作为高温聚合物的合成或母体使用。

我国在 20 世纪 60 年代如武汉大学、中国科学院大连化学物理研究所等研究成功硼烷化物及其衍生物，成功地用到国防工业中。70 年代辽宁省化工研究院成功合成了硼烷，其裂解出的高纯度定形元素硼用到半导体的制造上。

在本章中所指的硼氢化合物包括两大类：硼烷类和硼酸双氢化合物。这两方面的产品都是目前发展尖端技术所必需的，硼烷类主要是充当高能量的燃料使用，硼的双氢化合物除充当硼烷生产的原料外，在有机合成工业及军事上都有重要的用途。

美国三氯化硼的售价自 1948 年以来每年都有降低，但对生产硼烷来说仍然不够理想，由上述看来，硼烷的生产的关键是提高效率，以改善目前收率低的状态，这是硼烷生产研究今后需要着重进行的方向。

二、特性用途及合成工艺

硼烷的种类如下所述。

乙硼烷是生产其他硼烷的基本原料，目前硼烷类共有 6 个品种，乙硼烷是最简单的硼氢化合物，是甲硼烷的平衡状态。



$$2BH_3 \rightleftharpoons B_2H_6$$

硼烷为四硼烷（B_4H_{10}），戊硼烷-9（B_5H_9），戊硼烷-11（B_5H_{11}），已硼烷（B_6H_{10}），到目前为止所知含硼最高的硼烷是癸硼烷（$B_{10}H_{14}$），为可挥发的固体。关于硼氢化物一般的通式为：B_nH_m。

目前现有的 6 个硼烷品种，其共同的缺点是都有较高的挥发性（表 2-1）。不论在使用上或在技术安全上都有不便之处，目前已有人注意到不挥发性硼烷的制备，虽然关于不挥性硼烷的制备目前尚未见诸报道，但据推测可能具有（BH_{08}）X 的不同成分的组成物，氢与硼之比可能还会低一些，今后此种化合物的发展可以预测是有前途的。

二硼烷，分子式 B_2H_6，相对分子质量 27.688。

（1）特质　乙硼烷在室温时为气体，有恶臭，极纯的硼烷在干燥空气或氧气中并不能自燃，但如有微量杂质存在，就可立即发生自燃现象。因此制备硼烷时，应当隔离空气。乙硼烷燃烧后的产物是氧化硼和水，在 160℃以下稳定，如果把乙硼烷加热到 100℃以上，大部分变成丁硼烷和氢气，并含有少量的 B_6H_{10} 和 B_6H_{11}，

表 2-1　几种硼烷的特性

性能指标	四硼烷	五硼烷	六硼烷	十硼烷
分子式	B_4O_{10}	B_5H_8	B_6H_{10}	$B_{10}H_{24}$
相对分子质量	53.38	63.17	75.00	122.31
正常状态	液体	液体	液体	固体
稳定性	不稳定	稳定	稍不稳定	稳定
熔点/℃	－120	－46.6	－65	94.5～99.5
沸点/℃	17.6～18	58.4	(960Pa) <10	213
液体密度/(g/cm³)	0.56(－35℃) 0.56(－35℃)	0.63(16℃) 0.61(0℃)	0.69(0℃)	0.78(100℃)
固体密度/(g/cm³)				0.94(25℃)
生成热/(kJ/kg)		32.30(液体)		33.47(固体)
熔化热/(kJ/kg)		在熔点时 0.414		179.1
升华热/(kJ/kg)				576.6
蒸发热/(kJ/kg)	在沸腾时 599.6	在沸腾时 492.9		397.5

这是硼烷的互变性。乙硼烷熔点－165.5℃，沸点－92.5℃，相对密度－122℃时为0.447。蒸气压 3.00×10^4Pa，热值（高）7.663×10^4kJ/kg，（低）7.211×10^4kJ/kg，生成热（气体）31.51kJ/kg，汽化热（在沸点）571.0kJ/kg。乙硼烷易溶于乙醚，遇水在室温下容易水解；乙硼烷和不饱和烃发生剧烈的放热反应而生成多种高分子化合物；它又能和醇、醛、酮、酯在低温下发生反应。由于硼烷能和许多物质反应，所以硼烷化学是化学中的一个广阔的领域。

（2）用途　乙硼烷是制备各种其他硼氢化物的起始原料。它可用为有机官能团如 $RCHO\rightarrow RCH_2OH$ 和 $RCN\rightarrow RCH_2NH_2$ 的强还原剂，用于高纯度单晶硼的制备、半导体工业的掺杂源，也用于制备其他有机硼化物即乙烯聚合物用催化剂。

最适于制取硼烷燃料的是两种比较稳定的硼氢化合物（戊硼烷和癸硼烷）及它们的烃基衍生物。

戊硼烷的生成热在生成固体的氧化硼时为 67780kJ，在生成液体的氧化硼时为 61544kJ，在生成气体的氧化硼时为 56484kJ。发动机内的实际温度通常使氧化硼成液体状态。戊硼烷的发热量比煤油的发热量高 50%。但是由于戊硼烷的密度较小，故它的体积发热量比煤油高得不多(当生成液体的氧化硼时仅仅高 10%)。

戊硼烷易于溶解在烃内，因此可以将它与烃类燃料混合在一起使用。

戊硼烷的优点是燃烧速度高(比煤油高好几倍）及火焰较稳定，这对冲压式发动机是特别重要的。由于戊硼烷具有上述这些特性，故采用戊硼烷将可使发动机燃烧室的尺寸减小。

癸硼烷 $B_{10}H_{14}$——固体物质，相对密度为 0.92，熔点为 99℃，沸点为 213℃。它在固态下是很安定的，在 170℃时开始显著地自发分解。固态癸硼烷在常温下与氧不起作用，但液态癸硼烷在 100℃下能在空气中自燃。癸硼烷的发热量（在生成液体的氧化硼时）为 15310kJ；由于癸硼烷的密度很大，故其体积发热量比戊硼烷大 1.5 倍，比煤油大 65%～70%。将癸硼烷溶解在液体烃类燃料或戊硼烷中可使之成为溶液或悬浮液。癸硼烷不易挥发，因此它在使用时比戊硼烷安全。

烃基硼烷的制取和使用，烃基硼烷是戊硼烷和癸硼烷中个别氢原子被烃基置换而得到的产物。它们的使用性能显然比硼烷要好。美国刊物透露了某些美国硼烷燃料品种的名称，如 HEF-2（乙基戊硼烷）和 HEF-3（乙基癸硼烷）。

前面已指出，硼烷燃烧时，加热每千克空气所需的热量比煤油燃烧时多 45%～75%。

就是采用戊硼烷可使发动机推力（当然是指冲压式空气喷气发动机而言）及飞行速度提高 40%。

采用硼烷所获得的主要效果是：由于硼烷的发热量高而使航程增大，预计将比用煤油时增大 50%～60%。用乙基硼烷时航程比用戊硼烷时稍小（约小 10%～20%），也就是说，用乙基硼烷时比用煤油时航程约增大 40%。

硼烷与空气的化学反应活性很强，硼烷-空气混合气能够在煤油不能进行燃烧的低压力下燃烧。因此，硼烷与煤油比较，它能保证带空气喷气发动机的飞行器在更高的高空飞行。

由于硼和氢这两种元素都具有很高的燃烧热。所以硼氢化物氧化时可产生大量的热，燃烧时放出的热量约为同等重量的汽油发热量的 2 倍。作为高能燃料，可用在火箭和导弹上。乙硼烷可以使元素硼均匀地涂覆在金属的表面，增强金属的抗蚀性和抗腐性。

（3）合成工艺　乙硼烷可以用多种方法来制备，其中有金属还原法，即卤化硼用金属镁、锌、钠或者铝还原制备乙硼烷，该法工艺简单，但由于还原温度在 200℃以上，硼烷易于分解，同时收率又低，一般工业上不采用。又如氢氧金属还原法，由于收率低及产物不纯，也没有得到推广。而卤化硼醚溶液法，即活泼金属氢化物还原卤化硼（三氟化硼乙醚化合物）收率高（可达 90%），而且产物较纯，因而工业上多半采用这个方法，其反应方程式是：



$$6NaH + 8BF_3 \longrightarrow B_2H_6 + 6NaBF_4$$

其工艺过程是：在氢化釜中先制取氢化钠，再将氢化钠加到带有冷凝器的反应器中，然后将三氟化硼乙醚络合物慢慢加到其中（三氟化硼配比超过理论量）进行反应，生成的乙硼烷经干燥，继续经低温（在冷阱中）精制除其杂质，然后将成品收集到储存器中。

本法产品收率 90%。

硼烷在合成工艺上具体如下所述。以二硼烷为例。

最早的制得硼烷的方法是金属硼化物的水解，制备硼烷的方法：



$$B_2O_3+Mg \xrightarrow{加热} Mg_3B_2 \xrightarrow{稀 HCl} B_4H_{10}, B_5H_{11}, B_6H_{10}, B_5H_9 \xrightarrow{室温放置几分钟} B_2H_6$$

此法产率甚低，一共仅为3%，而且也不易得到纯的二硼烷。除制备 B_6H_{10} 外，此法早已不被采用。近年来发展了制备二硼烷的各种方法，但这些方法归纳起来都是还原法。早在1948～1949年已经发现由卤化硼与金属氢化物于无水乙醚中作用可以制得产率较高的硼烷，后来又直接用氢气将卤化硼还原制得硼烷。制备硼烷的方法介绍如下。

以金属氧化物作还原剂，用氢化铝锂还原时几乎定量地产生二硼烷：



$$LiAlH_4+BF_3 \xrightarrow[室温]{} B_2H_6+LiF+AlF_3$$

反应机理分两步进行，首先生成硼氢化锂，后者再与卤化硼起作用生成二硼烷：



$$LiAlH_4+BF_3 \longrightarrow LiBH_4+AlF_3$$

$$LiBH_4+BF_3 \longrightarrow B_2H_6+LiF$$

这个反应是在氮气气氛下进行的，将三氟化硼的乙醚溶液滴加到分散于乙醚中的氢化铝锂中，通过回流冷凝管使二硼烷与乙醚分开，将二硼烷收集在低温凝气阱中。这个方法，反应可在玻璃仪器中进行，设备简单，最适合于实验室制备。

用硼氢化钠还原时，有类似反应发生：



$$NaBH_4+BF_3 \xrightarrow{乙醚} B_2H_6+NaBF_4$$

用氢化锂还原，则反应按下式进行：



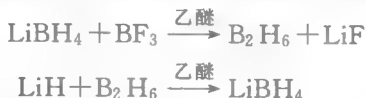
$$LiH+BF_3 \xrightarrow[约 87\%]{乙醚} B_2H_6+LiBF_4$$

如果在反应中加入促进剂，则反应按下式进行：



$$LiH+BF_3 \xrightarrow{乙醚} B_2H_6+LiF$$

另外一种可用硼氢化锂工业上大量生产二硼烷，反应如下：



$$LiBH_4+BF_3 \xrightarrow{乙醚} B_2H_6+LiF$$

$$LiH+B_2H_6 \xrightarrow{乙醚} LiBH_4$$

反应开始后只要不断地加入氢化锂，即可连续进行。

将 B_2H_6 和5倍于其体积的 H_2 混合，通过一种电热反应器，在低于101.325kPa下进行热解反应，可制备 B_5H_9。混合气体在反应器中停留的时间随温度而变，一般来说，在250℃下是3s；在240℃下是5s；在225℃下是15s，产率可达60%～80%。在适中的温度下进行一段时间的恒温热处理，B_5H_9 的纯度可达

99%。这是由于 B_5H_9 的热稳定性在液态硼烷中最高，在热处理时其他硼烷都会转化成不挥发的聚合物。

使 B_5H_8 质子化也可制备 B_5H_9。在真空下，B_5H_8 和 B_9H_{14} 与多磷酸进行质子化反应时，产物中也有 B_5H_9。路易斯碱的 B_3H_7 加合物，能催化 B_4H_{10} 转化成 B_5H_9；$[(CH_3)_2N]_2BH$ 也可催化 B_4H_{10} 或 B_5H_{11} 转化成 B_5H_9：



$$B_4H_{10} + L \cdot B_3H_7 \longrightarrow B_5H_9 + B_2H_6 + L + H_2$$



$$B_4H_{10} + [(CH_3)_2N]_2BH \longrightarrow B_5H_9 + B_2H_6 + (CH_3)_2NBH_2 + H_2$$

一种简便的实验室制法是：使 B_2H_6 在一端为 180℃、另一端为 −80℃ 的反应器中进行 2.5 天热解作用，同时生成的 B_4H_{10} 和 B_5H_{11} 可用热处理法除去，或用上面的催化转化法使其转变成 B_5H_9。热解 $[(C_4H_9)_4N]^+$ $[B_3H_7Br]^-$ 也可制备较纯的 B_5H_9。

癸硼烷 $B_{10}H_{14}$ 早先是通过 B_2H_6 在一定温度（115～120℃）和压力（100kPa）下，进行缓慢（2 天）的热解作用来制备的（产率 10%），醚可以起催化作用并提高其产率，例如在二甲醚存在下，150℃热解 B_2H_6 15～30min，$B_{10}H_{14}$ 的产率可达 60%。通过 $NaBH_4$ 与 $BR_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ 反应先产生 $B_{11}H_{14}^-$，随后再氧化这种中间产物可以较简便地制得 $B_{10}H_{14}$。另外，通过 B_2H_6 与 B_5H_9 的反应、B_2H_6 与 B_4H_{10} 的反应，或者热解 B_4H_{10} 等方法也能制得 $B_{10}H_{14}$。$B_{10}H_{14}$ 在高温下很容易热解而产生高聚物，即使在室温下也会慢慢地产生高聚物。为了得到较纯的 $B_{10}H_{14}$，可采用简单的真空升华或重结晶法（在环己烷中）来提纯。

硼烷的互变如图 2-1 所示。

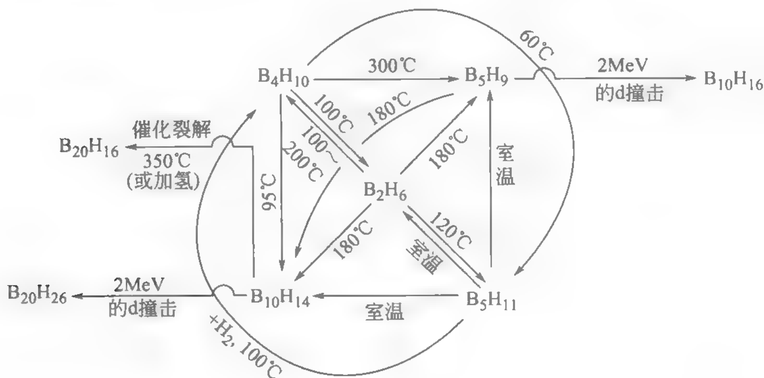


图 2-1 硼烷的互变

在图 2-1 中，d 为氘核，$B_{10}H_{16}$ 及 $B_{26}H_{26}$ 不能用热解方法制得，而需通过氘核轰击或用紫外线照射制得。

在各种制法中均未离析出 BH_3。

第二节　硼的双氢化合物

一、硼氢化钠

又名钠硼氢，分子式 $NaBH_4$，相对分子质量 37.83。

（1）特性　$NaBH_4$ 为白色结晶粉末，相对密度 1.074。在干燥空气中当温度达到 300℃时，在真空中达 400℃时仍是稳定的，不会挥发。熔点 505℃。硼氢化钠易溶于水。

硼氢化钠的水解作用与温度和溶液的 pH 值关系很大。故能从冷水中以 $NaBH_4 \cdot 2H_2O$ 形式部分回收；但在 100℃时几分钟内水解就能进行完全。在常温下硼氢化钠的水溶液释放出氢，氢释放速度先快后慢，这是由于生成了强碱性的偏硼酸钠的缘故。硼氢化钠在碱性水溶液中是稳定的，而在酸性水溶液中则很快被完全分解。

硼氢化钠与乙醇反应慢，与异丙醇反应更慢。

（2）用途　硼氢化钠是一种良好的还原剂，它的特点是性能稳定，在湿空气中分解，溶于水、液氨、胺类，微溶于四氧呋喃，不溶于乙醚、苯、烃。与水作用产生氧，硼氢化钠碱性溶液，呈棕黄色。液体硼氢化钠分析方法见 HG/T 3585—1999。

由于硼氢化钠是一种强还原剂，用作使醛、酮还原成相应的醇。硼氢化钠具有立体择向性，可用在类固醇制造中作还原剂。因此，在医药、精细有机化学品制造中受到青睐。此外，在纸浆漂白中，1 份 $NaBH_4$ 的作用抵得上 15 份连二硫酸盐，它在废水除去重金属，显影液中回收贵金属和在镍、金等化学电镀中都有广泛应用，近年来 $NaBH_4$ 已成功用作燃料电池的供氢源。现今生产能力 500t/a 的工厂已有 3 家，此外还有几家小厂。主要生产方法是用硼酸三甲酯与氢化钠在石蜡油介质中合成：



$$4NaH + B(OCH_3)_3 \longrightarrow NaBH_4 + 3NaOCH_3$$

分离回收石蜡油后，$NaBH_4$ 和 $NaOCH_3$ 一起水解，再用异丙胺萃取 $NaBH_4$，用稀 NaOH 溶液反萃取，再经碱液结晶分离，即得 $NaBH_4 \cdot 2H_2O$ 结晶。

也有个别厂采用硼砂钠还原法，即用硼砂与石英先制成硼硅酸钠，然后用金属钠和氢在 450～500℃和 $(3\sim5)\times10^5$ Pa 压力下反应，生成 $NaBH_4$ 和 $NaSiO_2$，再用液氨萃取分离出 $NaBH_4$ 来。

硼的有机化合物：已经公开上市的商品，除了早已上市的 BF_3 乙醚、丁醚配位化合物、三甲基硼酸酯外，近年上市的有十四烷基硼酸酯、十五烷基硼酸酯、硼化烷醇酰胺（C_3H_5BRR'），主要利用其抗氧化、耐磨特性，用作润滑油的减磨添

加剂和刹车液原料。

硼氢化钠 $NaBH_4$ 仅仅是一种已经商品化的还原性的硼化物。它是一种有选择用途和特殊效果的强还原剂，极大鼓励着美国对硼氢化钠的制造及各种性质的研究，从 20 世纪 40 年代以后对它的各种情况进行讨论。它是制造二硼烷和其他硼氢化物的重要原料，曾作为火箭推进剂。最佳的生产路线是氢化钠与三甲基硼酸盐相互反应。反应分为两步进行：第一步，非常细的钠分散在矿物油中氢化，接着和硼酸酯在 250～270℃反应，然后由液氨萃取分离；另一种方法是由氢氧化钾沉淀而转化为硼氢化钾。除了以固体形式使用以外，含有 12%的硼氢化钠的碱性溶液使用将是有效的。它的商品名称为“Bool”。在有机合成中（即药品工业）小批量使用硼氢化钠作为还原剂。

（3）合成工艺　硼氢化钠的生产可分为干法和湿法两类。干法是用无水硼砂和石英砂在高温下熔融反应生成硼氢化钠，将后者粉碎后与金属钠和氢气在 450～500℃温度和（3.04～5.07）$\times 10^5$ Pa 压力下反应，生成硼氧化钠和硅酸钠，化学方程式如下：



$$Na_2B_4O_7 + SiO_2 + Na + H_2 \longrightarrow NaBH_4 + Na_2SiO_3$$

所得混合物用液氨萃取分离出 $NaBH_4$。

湿法是先用硼酸和甲醇反应合成硼酸三甲酯：



$$H_3BO_3 + CH_3OH \longrightarrow B(OCH_3)_3 + H_2O$$

将金属钠分散于石蜡油中，通氢气合成氢化钠：



$$2Na + H_2 = 2NaH$$

然后硼酸三甲酯和氢化钠在石蜡油介质中合成硼氢化钠：



$$NaH\text{-}B(OCH_3)_3 \longrightarrow NaBH_4 + NaOCH_3$$

一般工业上主要使用湿法生产硼氢化钠，整个工艺过程可分为 4 个步骤。

若要制取固体 $NaBH_4$ 产品，可在硼氢化钠碱性水溶液中，加入异丙胺 $(CH_3)_2CHNH_2$，在萃取器中将 $NaBH_4$ 萃取到有机相中，然后再在另一萃取器中用稀 NaOH 溶液反萃。异丙胺回收利用。湿晶体干燥之后得到 $NaBH_4$ 固体产品，其纯度不应低于 97%。

二、硼氢化锂

分子式 $LiBH_4$，相对分子质量 21.79。

（1）特性　无色正交晶体。密度 0.66g/cm³。熔点 268℃。空气中热至约 275℃分解。对干燥空气稳定，湿空气中则吸湿分解。pH 值大于 7 时可溶于水，溶于乙醚、四氢呋喃、脂肪铵等。遇酸强烈分解。与 HCl 反应生成氢、乙硼烷和氯化锂。与甲醇反应生成氢和硼甲氧化锂。

（2）制法　由硼氢化钠与氯化锂反应制得。

(3) 用途 用作发生氢、有机合成中醛、酮、酯的还原剂和制备其他硼氢化物。

三、硼氢化钾

(1) 俗名 钾硼氢，分子式 KBH_4，相对分子质量 53.94。

(2) 物理化学性质 硼氢化钾为白色结晶粉末，相对密度 1.177。在空气中稳定，不吸湿。在真空中约 500℃开始分解。熔点 585℃，硼氢化钾易溶于水。

在碱性水溶液中相当稳定。但在酸性水溶液中会被分解而放出氧。易溶于液氨，溶解度约 20g/100g 液氨（25℃）。微溶于甲醇和乙醇，溶解度分别为 0.7g/100g 甲醇和 0.25g/100g 乙醇（20℃）。几乎不溶于乙醚、苯、四氢呋喃、甲醚及其他碳氢化合物中。

(3) 生产方法 硼氢化钾通常由硼氢化钠转化而来，即先用 NaH 与 $B(OCH_3)_3$ 在石蜡油介质中反应生成硼氢化钠，然后在硼氢化钠碱性溶液中加入氢氧化钾水溶液，通过复分解反应生成硼氢化钾。

四、硼氢化铝

硼氢化铝和上述的 3 个双氢硼化物是这个领域中的基本品种，其他的双氢硼化物产品都可用置换反应而制得。曾有人提出利用硼氢化铝作为火箭的燃料，近来对硼金属化合物精制方面的应用有了新的发展，现在已证明硼氢化铝有较高的生成热，如其与氧混合时，每千克为 15899kJ，而戊烷为 10460kJ，而且硼氢化铝水解后每千克的氢气生成量远远超过了 LiH，前者为 3761L，而后者仅为 2820L。

双氢化物	每千克的放氢量/L	双氢化物	每千克的放氢量/L
$LiAlH_4$	2359	$Al(BH_4)_3$	3761
$LiBH_4$	4130	LiH	2820
$NaBH_4$	2370	CaH_2	1064

由此可见，其放氢量远远超过锂的硼氢化合物。此外，硼氢化铍的另一用途是用来精制金属硼化合物。

关于硼氢化铍的制取方法也可以用氢化铍及乙硼烷相作用，但一般多不采用这个路线，而是用 $NaBH_4$ 及 $BeCl_2$ 在丙胺中进行反应，这个方法较前一个方法优点多，因为这两种原料都较易得。

硼氢化钙及硼氢化镁在当前也是引人重视的两个品种，因为它们的热稳定性能好。

张向东的论文中指出：以丁二烯橡胶黏结催化剂的电极来制备氢气，效果显著。镍与钴混合催化剂可以加快硼氢化钠水解速率，缩短初始反应时间，使氢气最大生产率达到 96.3mL/min，且在室温下就可以直接生产出高纯度氢气。

近年来，PEM燃料备受人们的关注。然而，PEM燃料商业化的最大障碍是如何制备和直接应用纯净的氢气。最近，对这种燃料的研究主要对象是碳氢化合物，如：甲烷、丙烷、甲醇等。其缺点是需要在高温（100～300℃）下进行氢、氧的有效氧化还原反应，且反应率比较低。

第三节 发展前景

美国的Burg（1942年）、英国的Lappert（1956年）都曾对硼烷的研究进行了总结，硼烷在第二次世界大战前没有生产，但在战争期间曾进行了很多的研究工作，战后，由于^{235}铀的分离特别是火箭技术的发展对高能燃料提出新的课题，目前硼烷的工业化生产方法已经完成，各国对此的具体生产条件都处于保密状态，根据文献的判断，现在估计俄罗斯、美国、英国、德国已有实际生产，其他国家不详。硼烷之所以如此被重视，由于其能量为饱和碳氢化物的2倍以上，因此，硼烷工业是十分有前途的。

硼烷做高能燃料是其得以发展的主要原因，据最近的报道，对硼烷的应用以及其衍生物的应用与生产都有了新的进展，有些硼氢化物可以做有机高分子聚合物的熟化剂，在天然橡胶及合成橡胶方面都有成功的应用，如癸硼烷，只要加工处理，便相当于3%硫黄的作用，有一些橡胶制品采用硼氢化物进行熟化后，其物理性能都没有降低，反而比加硫的提高。癸硼烷也可熟化有机硅树脂，从而增加稳定性能，减少其老化的倾向，对于聚合的其他物理性能没有丝毫的影响，近来又有许多烃基硼烷类及其硼烷类正式进行工业生产（如二甲基胺硼烷），此类产品可以作为有选择性的还原剂、聚合催化剂、氯乙烯的阻化剂、燃料的添加剂等，乙硼烷可使元素硼均匀地涂在金属表面上以增强金属的抗腐蚀及磨损性。

硼烷化合物的制造，因其产物具有随温度而变化的特性以及在一次反应中相互伴生的特点，在实际生产中所得到的不是单一产品。

虽然目前硼烷化合物已经具备工业规模的生产条件，但目前所采用的方法仍是非常复杂的，而且不是最经济的方法，以美国生产硼烷的定额来看，每生产1t硼烷燃料，三氯化硼的消耗量为10t，仅此项原料每吨便需37400美元。

西欧各国20世纪中末期硼烷消耗量约在2500万吨/年。据不完全统计，国内目前生产量在800t/a左右。产品主要是水溶液，也有固体产品。主要用处是还原剂（制药），几乎所有的激素都需要硼氢化钠作还原剂。硼氢化钠应用在造纸行业，作为新型漂白剂，国内应抓住这个潜在市场。另外，就是硼氢化钠作为新的氢气源还有远大的发展前景。

第三章　高硬、耐磨材料——非金属硼化物

第一节　硼氮化物-硼嗪

一、硼嗪化合物

1. 特性与用途

分子式 $B_3N_3H_6$；相对分子质量 80.50。

硼嗪，又称间三氮三硼环或三聚硼吖嗪，$B_3N_3H_6$，在结构上和物理性质上跟苯极为相似，所以人们将它叫做"无机苯"。熔点为－57℃，沸点为 55℃，易与水、甲醇和卤化氢形成 1∶3 加合物。一种较好的合成方法是先通过三氯化硼与氯化铵反应生成 β-三氯代间三氮三硼环，然后再用硼氢化锂或硼氢化钠来还原这种产物而制取硼嗪。工业上硼嗪主要应用于化学中间体中。

2. 合成工艺方法

（1）氮化合物　硼与氮形成很多化合物，低温时，乙硼烷与氨或胺反应形成甲硼烷的氨合物或胺合物，乙硼烷和氨在 200℃以上加热时，放出氢并形成六元硼-氮环状化合物——硼嗪（图 3-1）。用类似方法，可从胺和乙硼烷得到各种取代的硼嗪。三氯化硼和氯化铵加热反应产生一种取代的硼嗪，其中每一个氯原子都和一个碳原子相连（图 3-2）。

合成所需要时间为 3～4h。所有装置在使用前必须充分干燥，并且通入惰性气体（氩等）。市售的 $NaBH_4$ 可不必提纯而直接使用。二甘醇二甲（基）醚（dig-lymc）与氢化钙一起回流 8h，加入 $LiAlH_4$ 继续蒸馏。取市售品 $(C_4H_9)_3N$ 与乙酸酐回流，在 101.325kPa 压力下进行蒸馏。另外，2，4，6-三氯三聚硼吖嗪宜在高真空中经 40℃下升华。

（2）特性　硼嗪为无色液体，熔点－58℃，沸点 55℃，相对密度 0.824（0℃）。易水解，在储存中会有部分分解。将提纯的样品装入安瓿，放在实验室的架上，在普通光线下，在数周内也曾有发生爆炸的情况。储存于暗室，在数月之内

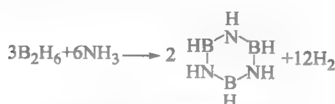


图 3-1　硼嗪的形成

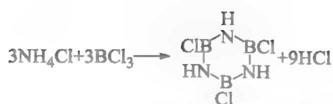


图 3-2　一种取代硼嗪的形成

是稳定的。可溶于无水的非极性溶剂中。

硼嗪因其物理性质同芳族有机化合物相似而引起人们注意。在结构上硼嗪与苯十分相似，并被称为“无机苯”。

除硼嗪类环状化合物以外，卤化硼、硼氢化物和硼酸酯与氨和胺还形成一些加成化合物，其中硼起路易斯酸的作用。某些这类化合物，特别是胺-硼烷，在有机合成中用作还原剂，并被推荐用作聚合作用和石油加成作用的催化剂。

二、氮化硼

1. 发现简史

氮化硼在 1842 年首先由 Bolmain 制得。此后有很多人测定它的结构并集中研究制备的方法，从而证明了制造过程中的物理结构和其制造方法有关。

Finlay 和 Fetterly 在一个商业小册中描述了工业生产的高纯度 BN 的性质和用途。BN 在高温的电导率非常低（在 2000℃时为 1900Ω·cm)，它成功地用在感应加热中的绝热体。在 Ignitron 牌号点火器的尖头上，BN 是一种常用的组元。自动焊接中使用的耐火材料支持架可用 BN 作为涂层，BN 也可以作为硼烧结时的垫料。可使用 BN 作为挤压模中的润滑剂、坩埚的内衬或浇口的涂层、高温润滑剂等。

在第二次世界大战中曾制成氮化硼特殊耐火材料制品。将四硼酸（$H_2B_4O_7$）与它的重量一半的磷酸钙（以避免熔化的硼酐在转化为氮化物前聚集）在氨气气氛中加热至 800～1000℃。相继用稀硝酸、水和酒精洗涤以除去磷酸钙，即可得到高纯度产品。氮化硼坩埚可以在氨气气氛中加热到 3000℃而仍不分解。

在氮化硼坩埚中进行的熔化试验指出，铈和铍与它起反应，而铁则不与它起反应，可以得到纯净的锭。

其六方氮化硼(c-BN）于 1957 年首次被合成出来，而仅在近 15 年才实现了产业化。

2. 特性与用途

六方氮化硼，英文名称为 Hexagonal Boron Nitride，缩写为 h-BN。氮化硼是人工合成材料，尽管在 19 世纪早期已被合成出来，但直到 20 世纪的后半叶才开始发展成为被广泛应用的材料。硼和氮在元素周期表中都与碳相邻，当硼和氮形成化合物时，它们有着相同的外层电子结构，这使得硼和氮的原子半径同碳很相似。所

以氮化硼同碳在晶体结构上展示出相近的性质是很正常的。

碳有两种晶形：石墨和金刚石。氮化硼则存在六方和立方两种晶形。

合成六方氮化硼粉末是在高温下由氧化硼进行氮化或氨解反应而得。立方氮化硼则是高温、高压下处理六方氮化硼而得。

氮化硼的结晶程度有时用石墨化指数（G. I. 值）来表示，G. I. 值的定义是在六方氮化硼的 XRD 图谱中，(100) 曲线和 (101) 曲线所包围的面积与 (102) 曲线所包围面积之比，即：

$$\text{G. I.}=\frac{[(100)+(101)]\text{面积}}{(102)\text{面积}}$$

G. I. 值越低，表示六方氮化硼结晶度越高。

氮化硼除了六方晶型和立方晶型外，还存在一种叫做乱层结构的氮化硼，简称 t-BN，它可以看做是六方氮硼的一种乱层形态，这种氮化硼同一般的六方氮化硼不同，t-BN 中原子层的排列是随机的。它与六方氮化硼的性能相似，在高温下（≥1400℃）会转变成六方氮化硼。在 XRD 图谱上，2θ 为 41°～44°处的双峰是 t-BN 的特征峰。

合成六方氮化硼粉末是在高温下由氧化硼进行氮化或氨解反应而得。立方氮化硼则是在高温、高压下处理立方氮化硼而得的。六方氮化硼(h-BN) 在结构上与石墨是同构体（如图 3-3 所示）。同石墨一样，它的片状微结构和层状晶格结构赋予了它良好的润滑性能。h-BN 是难于烧结的，但通常使用热压工艺来成形。

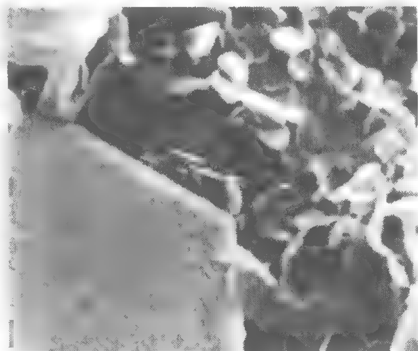


图 3-3　六方氮化硼粉末的 SEM 图像

六方氮化硼的化学性质如下所述。

六方氮化硼具有优良的耐腐蚀性能，几乎对大多数有机溶剂（四氯化碳、95％乙醇、汽油、苯、丙酮等）以及腐蚀性化学物质（浓硫酸、浓硝酸、浓磷酸、盐酸、20％氢氧化钠及稀硫酸等）都是稳定的；六方氮化硼对几乎所有的熔融金属都无作用。在氧存在下达 1000℃是稳定的；在惰性气体中 3000℃仍是稳定的。六方氮化硼不溶于冷水，煮沸时缓慢分解，生成硼酸和氨。微溶于热酸，用熔融氢氧化钠和氢氧化钾处理才能分解。

六方氮化硼有极好的润滑性能，在热压成形后，氮化硼很容易使用常规的金属切削技术进行加工，因此由氮化硼坯料可以得到具有复杂形状的制品。它可以阻止表面被氧化，且 h-BN 不被大多数的熔融金属、玻璃和盐所润湿，因此具有很高的抗化学腐蚀性，有良好的化学惰性。它还具有高介质击穿强度、高体积电阻系数等

特点，具体物理性质见表 3-1 所列。

表 3-1 氮化硼的物理性质

性质	*h*-BN	*c*-BN
密度/(g/cm^3)	2.3	3.48
熔点/℃	3000(分解)	
硬度(Knoop 100g)/(kg/mm)	400	
断裂强度/MPa	100(平行于热压方向)	110
	50(垂直于热压方向)	
弹性模量/MPa	20～103	
热膨胀系数(室温～1000℃)/($\times 10^{-6}$/℃$^{-1}$)	1(平行于热压方向)	3.8
	4(垂直于热压方向)	
热导率/[W/(m·K)]	20(平行于热压方向)	
	27(垂直于热压方向)	
介质击穿强度/(kV/mm)	35	
体积电阻率/Ω·cm	10^8～10^{13}	
介电常数		4.1

注：所测试的 *h*-BN 是由热压样品测试。作为一种高度方向性相关的成形过程，随测试方向与热压力方向的不同，其性质也是各向异性的。出于此种理由，某些性质的数值可能比本表中的数值更高。

3. 氮化硼的工业化制备方法

自 1842 年以来，对于六方氮化硼的制备方法，很多国家进行了大量研究工作，相继出现了多种方法，从化学式上看均有硼原料(H_3BO_3，B_2O_3，$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$，BCl_3，BF_3，B_2H_6）和含氮原料[（NH_2)$_2$CO，NH_4Cl，NaCN]，在 N_2 或 NH_3 气氛中反应而制得 BN，制备方法虽然较多，但理想的方法并不多。六方氮化硼的合成总是由含硼化合物及含氮化合物在高温下进行反应，生成六方氮化硼，其生成的 *h*-BN 的性质也有所不同，分述如下。

方法一：目前国内主流的生产方法是无水硼砂与氯化铵或尿素等混合后，1000℃下在管式炉中于氨气保护下反应，再经水洗、酸洗得到氮化硼产品。其反应式为



$$Na_2B_4O_7 + NH_4Cl + NH_3 \longrightarrow BN + NaCl + H_2O$$



$$Na_2B_4O_7 + (NH_2)_2CO \longrightarrow BN + Na_2O + H_2O + CO_2$$

在该反应中，一般采用使含氮化合物过量的方法，得到的氮化硼为微细结晶的六方氮化硼，其氮化硼含量大致在 98%～99%，其结晶完整度稍低，粒度一般在 1μm 以下。

方法二：此外，还有使用无水硼砂与三聚氰胺作为硼源及氮源进行反应，制得氮化硼，其反应式为



$$Na_2B_4O_7 + C_3N_3(NH_2)_3 \longrightarrow BN + Na_2O + CO_2 + H_2O$$

此方法与上述方法合成出的产品有所不同，其合成出的六方结晶形态不完整，有些外国厂商认为此方法合成出的是氮化硼为六方乱层结构（hexagonal turbostratic crystals)，由于该种氮化硼的结晶在低温下不完整，当在高温（1600～

2000℃）下，其结晶反而会生长得较大且完整，因此该方法生产出的产品如经过高温精制工序，会生成 3～5μm 的较大结晶。

方法三： 当使用硼酸和三聚氰胺分别作为硼源和氮源时，其反应式为



$$H_3BO_3+C_3N_3(NH_2)_3 \longrightarrow BN+CO_2+NH_3+H_2O$$

在小于 1000℃下反应，由该方法制得的产品其晶体结构为大量的六方乱层结构，由于没有生成好的结晶，其产品粒径为亚微米级，适用于作为填料及高级陶瓷原料使用。当低温产品经过高温精制后，它可得到 10～20μm 级的、高结晶度的六方氮化硼产品，适用于较高级的场合使用，如脱模剂、化妆品、电气绝缘填料等方面。

方法四： 在所有的工业规模生产中，还有一种方法，即气相沉积技术（CVD）生产的氮化硼粉末及制品，其所生产的氮化硼产品称为热解氮化硼（pyrolysis boron nitride)，简写为 PBN。该方法的化学反应式为



$$BCl_3+NH_3 \longrightarrow BN+HCl$$

热解法可以直接在一个模具上进行沉积成形，直接生产出纯氮化硼制品，也可以生产 PBN 的粉末，该法成本较高，但产品纯度是所有工业规模生产方法中最高的，可达到 99.9%以上，适用于特殊方面的需求。

从上面的论述可以看出，氮化硼的生产方法多种多样，各个厂家所使用的工艺各不相同，使得产品性能有较大差异。从国内外的氮化硼生产技术发展来看，追求产品的高性能、差异化、应用性能是一个大的趋势。国外一个厂商的氮化硼产品就有十余种乃至数十种，分别对应于不同的应用领域。脱离开应用来谈生产工艺技术是不可能的，氮化硼的生产工艺应该满足各类不同客户的需求，所以在氮化硼的工艺发展上是遵循这个原则来不断改进的。工艺的改进不是目的，满足不断发展的应用领域的需求才是根本。那么，对于一个工艺来说，它是否有足够的灵活性来生产各种不同规格的产品才是最重要的。

4. 氮化硼在各应用领域的进展

氮化硼作为一种高性能的无机陶瓷粉末，具有良好的化学惰性、高温润滑性、高导热性能、高介质击穿强度、高体积电阻系数等特点，在各个工业领域都有应用。

(1) 氮化硼及其复合陶瓷制品　在这一方面，最大的单一产品应用是真空镀膜用的蒸发舟，其组成为 50%的 *h*-BN，45%或 50%的 TiB_2，其余为 AlN。该产品全世界年产量达 800t，耗用氮化硼约 400t。

BN 材料熔点高达 2800℃，是一种典型的电绝缘体，同时又是一种优良的热导体。BN 材料这些独有的天然特性与 TiB_2复合后可以提高材料的热导率，获得合适的电阻率和电阻温度系数。

六方氮化硼的用途见表 3-2 所列。

表 3-2 六方氮化硼的用途

用途	所需求性质						用途	所需求性质					
六方氮化硼粉末	R	T	E	I	L	M	氮化硼热压制品	R	T	E	I	L	M
高温负荷下固体润滑剂	+				+		低合金钢的分离环	+			+	+	+
玻璃或金属锻造用脱模剂	+			+	+		生产电视显像管用振荡板	+			+		+
橡胶、树脂及塑料用活性填料	+	+	+	+	+		薄带连铸用的挡板材料	+			+	+	+
油及高温润滑脂添加剂				+	+		气体传感器用密封环(兰姆达感应器)	+		+	+		+
超高压传动剂	+			+	+		高温电炉部件	+	+	+	+		+
蒸发用涂层，作为沉积金属用脱模剂	+			+			磁流体动力装置部件	+		+	+		+
							雷达天线介电材料及窗口			+			+
立方氮化硼原料	+						低频及高频电器绝缘体	+		+			+
化妆品的一个组分				+	+		等离子喷射炉、电弧脉冲发射器及离子引擎用绝缘体	+		+			+
有色金属的中间包浇注	+				+		电子管及晶体管中的夹具、基板、散热片等		+	+			+
塑料注射成型的脱模剂					+		处理熔融金属用的管道、泵组件及水嘴等	+			+		+
石墨热压模具涂层	+			+	+		热电偶的保护管、绝缘套管等	+	+	+	+		+
电热丝的包埋介质	+		+		+		自动焊机中的电极保护套管	+		+	+		+
制备其他硼化物的硼源	+						半导体工业中的渗硼用晶片	+					+
氮化硼热压制品	R	T	E	I	L	M	热压陶瓷用模具	+	+		+	+	+
熔融金属和玻璃的坩埚	+	+		+		+	核反应堆中中子吸收及防护装置	+	+		+		+
高合金钢水平连铸分离环	+			+	+	+							

注：R 高温耐火性质；T 热传导性；E—热绝缘性；I—化学惰性、非润温性；L—润滑性；M 易加工性。

BN 复合导电陶瓷材料蒸发舟主要用于真空镀膜工业。真空镀膜是将被蒸镀的铝、银、金、钛等金属材料，在真空高温下迅速变成蒸气，然后镀到金属、玻璃、硅片、有机膜、纸张等基体材料上而形成一层几纳米到几十纳米的金属薄膜镀层。这里的用于承载被蒸镀金属的具有耐高温、耐金属熔液侵蚀性能，且抗热震性能强，又能导电发热的坩埚或舟皿就是“蒸发舟”。真空镀膜技术自 20 世纪 70 年代问世以来，对蒸发舟的使用从最早的石墨坩埚到后来的发热碳容器内镶氮化硼衬里的双坩埚系统，均因耐侵蚀性差、使用寿命短等原因无法取得满意的效果。直到美国联合碳化物公司将氮化硼复合导电陶瓷材料引入真空镀膜蒸发舟的生产，并逐步改进完善，才使蒸发舟材质性能、使用寿命等有了明显的提高。熔炼钢铁用的坩埚和舟如图 3-4 所示。

另外，高介质击穿强度和高体积电阻率的结合使 h-BN 陶瓷制品作为电绝缘体应用，由于它有在高温下被氧化的倾向，所以常被应用于真空和惰性气氛下操作。

氮化硼的化学惰性使其在热电偶保护套管、坩埚和反应容器的内衬有着广泛的应用，但是应用时要避免氧化气氛。图 3-5 是作为钢水平连铸中的分离环的 Si_3N_4/BN复合陶瓷。

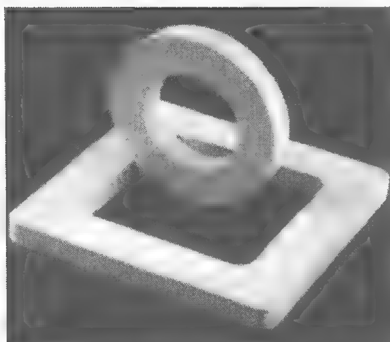


图 3-4　熔炼钢铁的坩埚和舟

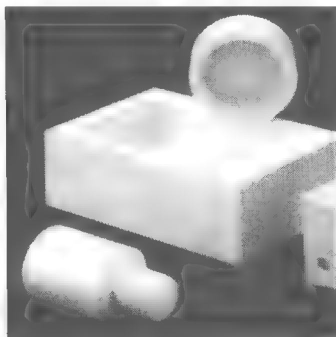


图 3-5　作为钢水平连铸中的分离环的 Si_3N_4/BN 复合陶瓷

（2）涂层涂料工业中使用的六方氮化硼　在涂层涂料工业中使用氮化硼是基于它的润滑性质，尤其在高温下仍具有很好的润滑作用。主要应用于氮化硼涂层、氮化硼涂料及氮化硼脱模剂。

氮化硼的摩擦系数非常低，自润滑性能优异，甚至在高温下也具有良好的自润滑能力，是重要的减摩自润滑涂层材料，可用于 1000℃以上高温可磨耗涂层的软质润滑组分。氮化硼的涂层宜采用气稳等离子喷涂、超音速火焰喷涂和爆炸喷涂工艺喷涂涂层。六方氮化硼用作航空发动机的高温封严涂层的软质组分、高温润滑减摩涂层、电绝缘涂层、中子吸收涂层等，如高频及等离子弧绝缘体、防中子辐射涂层、高温可磨耗涂层等。

金属以及陶瓷和石墨都可以用 BN 涂料涂覆，使其具有良好的润滑性和脱模（防黏）性。另外，涂覆涂料后可减少或阻止基衬与熔体之间的化学反应，从而延长其使用寿命。

BN 涂料可用作为脱模（防黏）剂，用于陶瓷的热压成形和玻璃成形以及金属浇铸嘴模的涂覆。BN 基涂料在高温下具有良好的润滑性能，是一种理想的脱模剂。因此，它们可以用于超塑性成形的工艺（superplastic forming processes）（温度约为 1000℃）。由于 BN 涂料具有高热稳定性，因此常用它来替代使用至今的石墨和二硫化钼。由于 BN 对熔体具有非常良好的不润湿性，所以 BN 涂料可以涂在坩埚等的表面起保护作用。利用 BN 良好的高热导率，将 BN 涂料涂在热电偶套管上，使热电偶浸入熔体而不被侵蚀是 BN 涂料的另一种用途。BN 涂料通常悬浮在承载液体中，一般为水，并常与耐火黏结剂混合在一起，BN 含量一般在 10%～30%之间。

（3）润滑油工业中的氮化硼　作为在润滑剂使用的 BN，它可以分散在耐热润滑油脂、水或溶剂中，填充在树脂、陶瓷、金属表面做成耐高温自润滑复合材料，

用于宇航工程。BN悬浮液呈白色或淡黄色，因而在纺织机械上不污染纤维制品，可大量用在合成纤维纺织机械润滑上。BN润滑油的主要用途有高温用润滑剂、航空航天器上的超高温用润滑剂及耐热压缩机油及高温用润滑脂等。

目前使用最广泛的固体润滑剂是二硫化钼，广泛应用于各种要求高性能润滑剂的领域。但由于目前二硫化钼的价格高昂，已超过了氮化硼粉体的价格，所以目前正有大量厂家研究以氮化硼替代二硫化钼，这样使氮化硼在润滑油工业中的应用可能性大为增加，有可能取代一部分传统使用二硫化钼的场合。

(4) 用于制备立方氮化硼　迄今 *c*-BN 只有人工合成的这种结构的晶体。由于它的硬度仅次于金刚石，而其热稳定性和化学惰性却远远优于金刚石，所以，它的出现立即受到工程技术专家的关注。

(5) 其他用途　氮化硼以其极好的化学惰性及白度，在化妆品工业中也有很多方面的应用，主要是作为粉底中的配料使用。

在光学玻璃生产行业，氮化硼粉作为玻璃脱模剂使用。

在高压电器行业，氮化硼与聚四氟乙烯材料复合使用，作为绝缘材料被应用于高压开关中。

5. 立方氮化硼的用途

适用于加工低碳黑色金属材料的切削工具和磨料现已使用 *c*-BN。可以使用与多晶金刚石工具相同的方式去加工，而不用考虑工具和磨料中的碳与铁及低碳合金反应。*c*-BN 用作电子装置中的基片，以承载高密度和高能的电气元件，在这种场合高的热导率使基片有着很高的散热效率。由于其极高的硬度及良好的抗磨性质，目前正在发展 *c*-BN 涂层。

c-BN 是以六方氮化硼(*h*-BN) 为原料用高温高压方法合成的，直接用 *h*-BN 合成 *c*-BN 需要 9GPa 以上的压力，这样高的压力在实际工业生产中难以实现，用催化剂可以使合成压力降至 5GPa 左右。目前每年用于生产 *c*-BN 的 *h*-BN 数量在几百吨左右，年产值达数十亿美元。

第二节　硼磷化物、硼硫化物及硼硅化物

一、磷化硼

分子式 BP，相对分子质量 134.71。

1. 特性

磷化硼有红色透明、暗红色透明、黑色晶体或柔软、褐色无定形物质多种。化学性质稳定。不溶于浓硝酸、盐酸、硫酸、40%的氢氟酸及其混合酸中。在硝酸与过氧化氢、20%和60%氢氧化钠、氢氧化钠和溴水、硫酸和硫酸钾的混合溶液中

也都不溶解。不受沸腾的无机酸和碱的侵蚀，在水中回流加热亦无变化。

磷化硼具有似耐火材料的性质，与氮化硼和金刚石类似，它比碳化硼还硬。在空气中即使在800～1000℃高温时也具有抗氧化作用。当磷化硼在高温加热时，因失去磷而形成一种浅灰色残渣 B_6P。在含氨的氮气中加热至800℃时，可生成氮化硼(BN)。

磷化硼在氯中于冷处着火，而在溴中则在微热状态下着火。200℃时在氧中明亮地燃烧，在红热时能被大多数金属分解。

2. 合成工艺方法

磷化硼共有8种制取方法，其中有磷化氢法，即以三氯化硼或三溴化硼和磷化氢反应而得；三氯化磷法，以三氧化硼和三氯化磷及氢气反应而得；五氧化磷法，以三氯化硼和五氯化磷反应而得；金属磷化物法，以三氯化硼和金属磷化物反应而得；碘化硼法以碘化硼和元素磷在二硫化碳中反应；金属溶剂法，由金属溶剂中结晶而得；硫化硼(B_2S_3）和磷化氢加热到1200～1400℃制取；还有元素硼与赤磷在900～1100℃反应温度下制取。以磷化氢为例，其反应原理：



$$BCl_3 + PH_3 \xrightarrow{1000℃} BP + HCl$$

在反应器中以 BCl_3 和 PH_3 为原料，在1000℃的温度下进行反应，其生成物为BP，而反应生成的副产物HCl抽出回收。

用途：用于光学吸收的研究及半导体材料及机械加工工业等。

二、磷酸硼

分子式 $BPO_4 \cdot H_2O$；相对分子质量123.79。

物理化学性质：磷酸硼可含有不同组成的结晶水，其结晶水分别为1、6、5、4、3。磷酸硼为微细粉末，为四方结晶体。密度2.802g/cm³。不溶于水、酒精、苯、丙酮、稀的酸及其他有机溶剂。可溶于苛性碱，不潮解，加热至400℃时失去结晶水变成无水物 BPO_4，在32℃及高压条件下，转变成石英型磷酸硼。无水物的磷酸硼是一个十分稳定的物质，即使其氧化物以及聚合物灼烧时都很稳定，无吸湿性。结晶的磷酸硼对极性物质有较高的吸附能力，孔径约等于0.4nm，对水的吸附容量取决于产品的结晶组成，其能力为0.16～0.24cm³/g。

磷酸硼有如下几种制取方法：可用硼酸和磷酸反应。



$$H_3BO_3 + H_3PO_4 \longrightarrow BPO_4 + H_2O$$

该法是用硼酸与高浓度的磷酸，在加热条件下作用而得。另外，也用磷酸铵代替磷酸。为了改善和提高结晶磷酸的吸附容量和热稳定性，使硼酸和磷酸在加热条件下反应时，有的还加入二甲胺和氢氧化铝溶液［氢氧化铝和磷酸（以 P_2O_5 计）的物质的量之比为（2.2～3.0）∶1，二甲胺与磷酸（以 P_2O_5 计）的物质的量之比

为（4.0～4.5）：1］再进行反应。还有采用三乙基磷酸酯［$(C_2H_5O)_3PO$］和三氯化硼70℃反应生成络合物，在55～60℃下游离氯乙烯释出，随着温度升高而加速至1000℃下剩得白色结晶磷酸硼。

用途：用作多相酸性催化剂、脱水催化剂，使脂肪转化为烯烃。还可用作其他有机合成反应催化剂，如作为烯烃类异构化催化剂，制造超低损电解体，触热稳定性原料。因为陶瓷和涂料作为二氧化硅基瓷器和陶瓷釉熔剂。

三、三硫化硼

分子式B_2S_3，相对分子质量118.1。

特性：白色晶体或无定形粉末。相对密度1.55，熔点510℃。加热成黏糊状。在潮湿空气中会分解微许三氯化磷和二氯化磷，极易水解，生成硼酸和硫化氢，遇醇分解。

合成工艺：将硼化铁细粉放到反应管中，通入硫化氢化气体反应制得。

用途：核反应堆控制棒。

四、硅化硼之一

分子式B_6Si，相对分子质量92.95，CAS RN：12008-29-6。

特性：黑色晶体，相对密度2.47。硬度处于金刚石和红宝石之间；能导电；不溶于水。在氯气和水蒸气中加热，表面能氧化。在沸腾硝酸中可直接被氧化。在熔融的氢氧化钾中不变化。而在热浓硫酸中则分解。

合成工艺：可直接加热硼、硅两单质的混合物，用HF和HNO_3除去过剩的硅，再用熔融的KOH把混合物中的B_3Si分解而得。

五、硅化硼之二

分子式B_3Si，相对分子质量60.52。

特性：黑色晶体，相对密度2.52。硬度处于金刚石和红宝石之间。能导电。不溶于水。在热硝酸中缓慢反应，在热浓硫酸和熔融氢氧化钾中分解。

合成方法：可直接加热硼、硅两单质的混合物，用HF和HNO_3除去过剩的硅，再用沸腾的硝酸氧化混合物中的B_6Si而得。

第三节　硼碳化合物

一、发现简史

1899年，发现了硼与碳的化合物，当时是在电弧炉中用糖焦焙化氧化硼炉料

时发现硼与碳的化合物。

以后新进行的研究工作中得到了碳化硼。它可以组成 BC、B_2C_2、B_3C、B_4C、B_6C。因为这些研究工作都是以化学点分析作为基础的。

有人对 B-C 系合金的相成分的研究作了首次尝试，他对通过氧化硼和较纯的石墨进行镁热还原而取得的硼的德拜图以及下述成分的碳化硼试样的德拜图进行了目视比较：①29.90%B，21.1%C；②76.4%B，20.4%C；③78.0%B，21.2%C；④77.3%B，22.4%C；⑤76.8%B，22.4%C。比较结果表明，试样 1、试样 2 和试样 3 只含 B_4C 相，试样 4 除了碳化硼外，还含微量石墨，试样 5 含有大量石墨。这些数据建立了 B-C 系试验性相图。

1939 年，有人对这系相图继续进行研究。证实在该系中确有化学式为 B_4C（$B_{12}C_3$）的碳化物。

有人用视热分析的方法以及金相和 X 射线的方法，对 C 含量在 10%～50%（质量）范围内的 B-C 系的相图进行了研究。这些研究表明，硼与碳生成的化合物 B_4C 是由于硼和富碳液体上之间的周期反应在 2250℃的温度下分解焙化而生成的。碳化物生成 C 含量为 30.2%的含碳共晶体，其熔化温度为 2150℃。在这次研究中还发现碳化硼有溶解碳的能力，并推论上述化合物为变元相。

另外有人对碳化硼 B_4C 的结构进行了研究，并确定 B_4C 具有菱面形晶柱，常数为 a=0.560nm，c=1.21nm。

碳化硼用量最大的是在军工方面——飞机的陶瓷涂层和人员的防弹盔甲。据报道，在 1968 年的越南战争期间，大约 40000 件防弹背心配备给了在越美国军队。其中有一些装有碳化硼经热压缩制成单片护心板，于是碳化硼成了制造技术先进国家的礼品。使人感兴趣的是碳化硼比较轻——相对密度为 2.4g/cm^3，并且具有抵抗高速飞弹贯穿的能力。

我国碳化硼生产始于 1958 年，当时国内需求全部依赖于从苏联进口。后由于中苏关系原因，由黑龙江省牡丹江市化工材料厂（现为牡丹江金钢钻碳化硼有限公司）最早进行试制。当时使用的炉型是 160kVA 单相电弧炉，后又逐渐改造为 250kVA 单相卧式电弧炉。1960 年该厂形成第 1 条碳化硼生产线，其规模达到了年产 100t，一直到 1982 年国内也只有该厂生产碳化硼供国内有关行业使用。

从 20 世纪 80 年代中期开始，我国碳化硼产品开始进入国际市场，首个出口的国家为日本。从此，碳化硼生产得到迅猛发展。目前，我国生产能力已超过 2000t/a，是世界最大的碳化硼生产国。从生产厂家分布状况看，主要是东北三省，特别是黑龙江厂家较多，另外如吉林省、辽宁省等，其中大型企业有大连金玛科技产业集团有限公司年产达 1500t，牡丹江金钢钻碳化硼有限公司生产能力在国内也较大，另外还有吉林敦化市正兴磨料公司等。中小型企业有十几家，生产能力基本在 100～150t/a，另外还有碳化硼加工性企业。

国外如日本电气化学、三菱金属两个公司曾经生产碳化硼，后来仅剩电气化学公司生产，所用炉型为500kVA炉子，其产品有碳化硼锭及粉末产品，规格分为研磨用、金属添加剂用及原子反应堆用3种，目前也不再生产，完全依靠进口。美国伊格尔比切尔公司等几家公司开发和生产过各种规格的碳化硼。其纯度有高纯度的97%～99%粉末级和热压成型产品，另外还有微细及普通细度的产品，且还有原子反应堆用的B-10碳化硼，其纯度达到92%，但目前由于环保等问题已不再生产。

纵观碳化硼国内外市场，对日本来说，其最大的市场是作为耐火材料的原料，年需求量约300t。欧洲各国及美国市场还是被德国ESK公司（生产能力为300t/a）和乌克兰碳化硼生产厂家所左右。我国目前碳化硼年出口量约400～500t，主要出口日本。而我国碳化硼产品若想抢占国际市场所谓的“空额部分”，还必须下大气力，改造这个能耗高的行业，针对碳热还原法存在的问题改善反应状况，提高生产工艺水平，提高该工艺方法的技术含量，当然包括采用新型的冶炼炉，提高反应效率，提高产品的质量，向高纯度、低能耗、超微细的方向发展。

当然，提高行业的整体经济效益还必须以碳化硼粉为基本原料向精深化方向发展，如生产精细陶瓷及高温结构陶瓷制品，提高产品的附加值。事实上，牡丹江、大连及北京碳化硼企业已经着手在这个领域发展，让业界看到了碳化硼行业的可喜前景。

二、特性用途及合成工艺

碳化硼又称人造金刚石，分子式B_4C，相对分子质量55.26。

1. 特性

碳化硼是一种具有很高硬度的化合物，其外观为灰黑色粉末。见表3-3所列。

表3-3 碳化硼的特性

项目	数值	项目	数值
硼的理论含量/%	78.2	抗张强度/Pa	1.569×10^{8}
晶型	菱形	比热容/[J/(kg·K)]	0.963
熔点/℃	2450	热膨胀系数(20～800℃)	4.5×10^{-6}
沸点/℃	>3500	电阻率(20℃)/Ω·cm	0.4×150 6
相对密度	2.51	(100℃)	0.089
硬度(克氏)/MPa	28000	(200℃)	0.041
(莫氏)	9.36	(300℃)	0.036
(显微)/MPa	49500	(400℃)	0.028
压缩强度/Pa	$(1.961\sim2.059)\times10^{9}$	(500℃)	0.022

碳化硼对中子吸收能力大，且耐磨耗性优良，还具有半导体导电性能。在原子能工业及研磨切削材料领域中具有广泛的用途。熔融的碳化硼能溶解大量的石墨

碳。碳化硼的化学性质稳定，它在所有的浓酸或稀酸或碱的水溶液中都是稳定的，但能被硫酸和氯氟酸的混合酸以及氢氟酸、硫酸和硝酸的混合酸所分解。再用硫酸、氢氟酸的混合酸处理后，在空气中加热至800℃焙烧21h，碳化硼可以完全被分解并生成稳定的三氧化二硼。碳化硼在氧气中加热至1000℃时缓慢地氧化形成二氧化碳和三氧化二硼。碳化硼在硝酸存在下，用氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸钾熔融时，容易被分解和制成溶液。在1000～1100℃温度下碳化硼与元素周期系第Ⅳ族、Ⅴ族和Ⅵ族过渡金属强烈反应生成金属硼化物。碳与硼组成的碳化硼见表3-4所列。

表3-4　碳与硼组成的碳化硼

碳化物(碳∶硼)	分子式	CAS登录号	碳化物(碳∶硼)	分子式	CAS登录号
碳化硼(1∶1)	BC	[12011-54-0]	碳化硼(2∶10)	$B_{10}C_2$	[12070-20-1]
碳化硼(2∶1)	BC_2	[12539-98-9]	碳化硼(2∶11)	$B_{11}C_2$	[12540-04-0]
碳化硼(3∶1)	BC_3	[12602-45-8]	碳化硼(1∶12)	$B_{12}C$	[74434-12-1]
碳化硼(1∶2)	B_2C	[12537-86-9]	碳化硼(2∶12)	$B_{12}C_2$	[12151-66-5]
碳化硼(1∶3)	B_3C	[12263-77-3]	碳化硼(5∶12)	$B_{12}C_5$	[12547-99-8]
碳化硼(1∶4)	B_4C	[12069-32-8]	碳化硼(2∶13)	$B_{13}C_2$	[12351-99-4]
碳化硼(3∶4)	B_4C_3	[12115-61-6]	碳化硼(3∶13)	$B_{13}C_3$	[51681-14-2]
碳化硼(1∶5)	B_5C	[56729-32-9]	碳化硼(3∶14)	$B_{14}C_3$	[80146-63-0]
碳化硼(1∶6)	B_6C	[12179-62-3]	碳化硼(2∶15)	$B_{15}C_2$	[80146-62-9]
碳化硼(6∶6)	B_6C_6	[37244-17-0]	碳化硼(1∶16)	$B_{16}C$	[12356-98-4]
碳化硼(1∶7)	B_7C	[37342-73-7]	碳化硼(1∶24)	$B_{24}C$	[80146-61-8]
碳化硼(2∶7)	B_7C_2	[68879-46-9]	碳化硼(1∶25)	$B_{25}C$	[37190-23-1]
碳化硼(1∶8)	B_8C	[12346-97-3]	碳化硼(3∶49)	$B_{49}C_3$	[57681-15-3]
碳化硼(1∶9)	B_9C	[80146-60-7]	碳化硼(2∶50)	$B_{50}C_2$	[54259-41-8]
碳化硼(2∶9)	B_9C_2	[68879-47-0]	碳化硼(1∶51)	$B_{51}C$	[51681-12-0]

2. 合成方法

（1）碳热还原法　将硼酸与碳原料在高温下进行还原反成，其反应式为：



$$H_3BO_3 \longrightarrow B_2O_3 + H_2O$$



$$B_2O_3 + C \longrightarrow B_4C + CO$$

（2）碳镁还原法　将三氧化二硼、金属镁粉与含碳原料混合。在高温下反应而得，其反应式为：



$$B_2O_3 + Mg + C \longrightarrow B_4C + MgO$$

（3）元素合成法　将元素硼与碳混合，在2200～2300℃下反应而得，其反应式为：



$$B + C \longrightarrow B_4C$$

工业生产上主要采用碳热还原法。

碳热还原法：此法生产主要原料为人造石墨粉，含量95%以上，石油焦含量

85%以上以及工业硼酸。将石油焦先经人工破碎，块度小于50mm，再经球磨粉碎。将硼酸、石墨粉及石油焦粉按100∶15∶15（质量）的配料比，加入混料机中混合30min后，进入单相双电极的电弧中，并调节电极之间的距离及电极与炉底传导区的距离至规定的要求。两支电极应浸没于炉料中，并跨于用块状石墨或焦炭作为传导区，形成电路为“U”字形，从一支电极向下横跨传导区形成“U”字形向上接到另一支电极上。调整好后开始送电。当电极起弧后，再适当调整电极使弧区稳定。此时电压及电流应符合工艺条件规定的要求。炉内温度迅速升高，在2400℃以上，进行碳化还原反应，此时气态三氧化二硼与赤热固态的炭生成熔融的碳化硼。炉料中每支电极的下面和传导区的上部将形成块状产物。反应约需进行3～5h。反应进行过程中应经常调整电极，使电流保持稳定，并经常将炉子周围的料翻到中心，使碳化反应连续进行。反应完成后切断电源，将电极推出。取出反应好的碳化硼放在储料槽中冷却。当三氧化二硼与碳按下式进行反应时：



$$B_2O_3+C \longrightarrow B_4C+CO$$

冷却后的碳化硼大块，经粉碎成50mm以下的块度。将成品、生烧品及过烧品根据外观及相对密度的不同分别送出。生烧料全部返回碳化工序，过烧料再次破碎至粒径小于20mm以下，返回碳化工序继续碳化。送出的成品再经粉碎、酸洗（一般用硫酸），酸洗温度约80℃，酸洗时间约10h左右，然后以清水洗至中性。再用沉降法和串连水洗法选出不同粒级的碳化硼磨料，其中沉降分选法适用于分选m3.5、m5、m7、m10、m14、m20、m28、m40等微料分号，串连分选法适用于分选m40、m320、m280、m240、m180、m150、m120等较粗的粒度分号。经分选后将不同粒度的碳化硼经干燥、筛分后即得成品。

碳镁还原法：这个方法必须在2400℃或更高一些的温度下进行，因此，电能消耗大，但如果加入某种催化剂，可大大降低能耗。

将三氧化二硼、镁粉、活性炭和硫酸钾（也可用硫酸钠、硫酸镍、硫酸铜）分别粉碎至100～150目，在100℃下烘干1h，将139g三氧化二硼、146g镁粉、12g炭和30g硫酸钾进行混合，放在石墨容器中，然后置于封闭式的管式炉内，于氩气气氛中加热至700℃，维持反应时间1h。将物料冷却至室温后，从反应器中取出。将反应物以100℃下60%的稀硫酸处理2～3h，使硫酸钾、未反应的氧化硼和游离硼溶解，沉淀则为碳化硼，过滤掉溶液，沉淀用水洗涤至中性，在110℃下烘干，即得碳化硼成品，经分解成品含量74.6%、含碳25.2%；产率约50%～55%。

如用硫酸镁、硫酸钙作催化剂反应温度为830℃。若反应体系中加入硫酸盐催化剂，则反应温度高到1100℃也不能生成碳化硼。

3. 用途

（1）在核工业中的应用　碳化硼在核反应堆中的应用主要以粉末和芯块两种形式。碳化硼以粉末形式与石墨粉混炼制成硼碳砖用于核反应堆外部屏蔽材料，芯块

是将碳化硼粉经常压或热压烧结后制成的。芯块分别用于反应堆，或作屏蔽材料，或作控制材料。

碳化硼芯块主要用于高温气冷堆和快中子反应堆，此外，目前还在研究将其应用于空间模拟实验堆、核潜艇、重水堆等。高温气冷堆是我国确定能源技术领域先进核反应堆型之一，其相关技术开发工作列入了国家863计划。以清华大学核能技术设计研究院作为项目的主体实施单位，为我国高温堆的发展及工业化奠定了基础。

碳化硼具有较高的中子吸收能力（600靶）。

高温气冷堆以其固有的安全性和在高温高热的应用方面的独特作用而受到科学工作者的青睐。我国自主设计、制造的10MW高温气冷实验堆（HTR-10）目前已进入运行状态。

碳化硼芯块在高温气冷堆中的主要作用是控制反应堆功率及安全。

（2）磨料　碳化硼的硬度介于碳化硅及金刚石之间。它不仅可以以粉末状态应用，而且还可以以烧结状态应用。碳化硼在研磨和磨合过程中，加工如硬金属、刚玉或玻璃时，可以以颗粒形态使用。由于它具有极高的硬度，可以很经济地加工各种硬金属。碳化硼应用于湿磨过程中的一个重要原因是在湿磨时由于使用了液体载体，摩擦热能被迅速导出。

（3）碳化硼烧结体在喷嘴，矫正手磨工具、磨盘、装甲板方面的应用高硬度碳化硼烧结体的制造是通过热压方式进行。石墨状的碳化硼在电阻加热炉中或在感应电炉中进行热压。这种烧结工艺仅仅制造几何形状简单的产品如管子、圆柱体等。经加工以后的碳化硼体具有很小的空隙度（空隙度可以到达零），理论密度为$2.51g/cm^3$。碳化硼可以制造喷嘴、矫正工具、手磨工具、磨盘、轴承支撑面、装甲护板等。

① 喷嘴　判断碳化硼喷嘴质量好坏的标准是密度，喷嘴的密度应尽可能接近理论密度值。这种喷嘴的寿命长，至今用其他材料做成的喷嘴均不如碳化硼喷嘴，为了使喷射物件健全，采用越来越多其他更硬的喷射剂代替砂子，这样一来，对喷嘴又提出了更多的要求。

② 矫正工具　由于碳化硼具有高的硬度，除了金刚石外其他材料无法相比。它可以用来切削加工磨盘。用碳化硅制成的磨盘，可以用碳化硼矫正工具进行矫正。

③ 手磨工具　用硬金属制成的工具（铣刀、钻头等）可以用纯烧结碳化硼制成的手磨工具研磨。在轻轻的压力下，尽量长时间地进行圆弧形运动，直到整个平面都显示出加工过的痕迹为止。由于使用了碳化硼，很快达到精度，即锐角和平边及切削面很快取得精度。由于碳化硼的高硬度和抗磨性、很小的损坏量和不需要提前润滑，为碳化硼手磨工具带来了经济效益。

④ 磨盘　碳化硼磨盘是一种应用在粉末伦琴射线分析用的硬质材料。由于碳化硼对冲击敏感，在烧结碳化硼做成的磨盘中仅是因研磨粉碎的颗粒留在磨盘中。在磨损量中，其他杂质要适量，杂质含量要与碳化硼相适应。目前市场上铁和硅这部分杂质的含量约占碳化硼重量的 0.1%。

⑤ 装甲板　碳化硼的一种特殊应用场合是作为装甲护板。碳化硼复合装甲护板是由高密度碳化硼和约 10mm 厚的玻璃纤维增强塑料原板制成，薄层（约 1mm）保护面也是由玻璃纤维增强塑料制成。在相同效果时，成品碳化硼装甲护板重量几乎是铜制件的 1/3，置有增强塑料薄层的保护层可以起防裂作用。为了使 B_4C 装甲护板达到尽可能高的硬度，B_4C 烧结体的密度应该高。

（4）能源　碳化硼具有很低的抗氧能力，但它具有较高的能量。按照下列方程的燃烧热：



$$B_4C + O_2 \longrightarrow B_2O_3 + CO_2$$

为 51.882kJ/g。表 3-5 中汇集了一些元素和化合物的燃烧热对比数据。

表 3-5　一些元素和化合物的燃烧热

燃料	燃烧热/(kJ/g)	燃料	燃烧热/(kJ/g)
氢	122.17	煤油	46.02
硼	58.16	煤	33.89
碳化硼	51.88	铝	29.71
乙炔	50.21		

除了氢以及氢后面的硼外，碳化硼也属于高能化合物。由于这个原因，它可以以粉末状态固体燃料获得应用。

用 11.5 份（质量）平均粒径为 2μm 的碳化硼与 100 份（质量）过氯酸铵均匀混合，并压制成需要的形状，用这种方法得到这一类燃料。硝酸铵和过氯酸锂适于用作氧化剂。

（5）作为硼化合物制造的原料　碳化硼由于具有高的硼含量，可以作为制造其他硼化合物，如卤化硼、氮化硼、金属硼化合物、元素硼等的原料。碳化硼与二氧化钛、二氧化锆化合物按照所谓“碳化硼法”进行反应，生成硼化合物。这种硼化合物特别适用于工业上进行进一步加工。

（6）在其他方面的应用

在掺硼上的应用，一步法得到无应力的 Fe_2B 硼化铁层。

硼扩散入各种金属（铁、铁合金、铸铁、烧结铁、钼、钛、钨、硬金属等）的表层时，形成硼化合物层。目前，掺硼工件的应用场合十分广泛。硼化合物具有高的抗磨强度，在许多情况中采用掺硼的低合金工件可以取得较高的寿命，因此是物美价廉的材料。

三、发展前景

碳化硼（B_4C）属于富硼金属硼合物，目前全世界产量已达到7000t/a，主要生产厂家在我国和德国ESK（慕尼黑）。ESK公司产量目前为2000t/a。我国已有十几家生产，其中较大的生产厂家有大连金玛公司，达到2000～2500t/a，其他如牡丹江金钢钻公司和敦化碳化硼公司，总计产量已达到2000t/a以上。国外在这个产品上已发展用于生产精细陶瓷制品。国内除了已经形成热压碳化硼制品外，也向金属陶瓷的方向发展。

在合成工艺方面，在以硼酸、石油焦、人造石墨为原料生产时，硼酸在较低温度下即被脱水生成三氧化二硼，在未达到生成碳化硼的反应温度（2400℃）以前就会熔融，在炉内反应温度区的周围，生成一种从碳游离出来的黏稠状液层，使炉内工作状况恶化，尤其是不容易排出反应时生成的一氧化碳气体，影响生成碳化硼的反应进行，从而使炉子的热效率降低，使碳化硼的收率降低。最终造成产品中存在游离碳增高、产品合格率低、电力及原材料消耗显著增加。

日本电力化学工业公司从改善各种原料以及改进添加剂的加入技术入手，已经规定了给原料三氧化二硼中添加氮化硼的技术（日本特许469493—电气化学工业公司）。按此专利进行制造的方法，是在原料三氧化二硼中预先加入5%～90%（质量）的氮化硼，以改善碳化硼反应炉内的操作，进行有效的生产。其有代表性的原料配比（质量）情况如下：氧化硼，53.1%；氮化硼，15.9%；石油焦，31%。

生产流程为：

三氧化二硼
氮化硼 } →加热熔融（700～800℃）固化→粉碎→在电弧炉中与碳进行碳化反应

反应后炉料经处理、分级使粒度均匀，成为粉状品，除粉状品外，日本电力化学工业公司还开发出成型品。这对增加产品的附加值和扩大使用范围确定需求是很有意义的。通过热压加工成超硬度的离温烧结成型品，由于具有优良的耐磨性和高的压缩强度，很强的耐腐蚀性等特征，远远优于传统的钒土瓷制品，而被应用于喷砂嘴、液体研磨喷嘴。成型品还被用作沸水型原子反应堆的控制材料（控制棒）。

第四节　硼氮（碳）化物、高温结构陶瓷

苗赫濯、关振铎、崔国文在论著中提出高温结构陶瓷是一类具有耐高温、耐磨、耐腐蚀等特殊性能的无机非金属材料，在冶金、化工、机械、石油、汽车、航空航天和原子能等领域中，有着广泛的应用前景。高温结构陶瓷主要包括氧化物陶瓷（例如氧化铝瓷、氧化镁瓷、氧化铍瓷、氧化锆瓷）、氮化物陶瓷（如氮化硼瓷、

氮化硅瓷、氮化铝瓷)、碳化物陶瓷(如碳化硅瓷、碳化硼瓷、碳化钛瓷)、硼化物陶瓷(如硼化锆瓷、硼化钛瓷)和硅化物陶瓷(如硅化钼瓷、硅化锆瓷)等类别。

一、性状与用途

下面介绍的是碳化硼高温结构陶瓷和氮化硼高温结构陶瓷。

1. 碳化硼陶瓷

碳化硼(B_4C)陶瓷是一种较为常用的碳化物陶瓷。B_4C 晶体属于六方晶系,在其晶胞中碳原子所构成的链位于体对角线上,碳原子易被硼原子取代,因而 B_4C 晶体成为一种置换型固溶体。B_4C 陶瓷的性能与这些结构特点相互关联。

(1) 特性　碳化硼陶瓷的基本物理性能的显著特点是硬度相当高(49000MPa),仅次于金刚石和立方型 BN 陶瓷。因此,B_4C 陶瓷具有极好的耐磨性,其粉末具有相当高的研磨能力,接近金刚石的 70%、超过 SiC 的 50%、为 Al_2O_3 的 2 倍。B_4C 陶瓷的热膨胀系数相当低,所以其热稳定性相当好;但是 B_2C 陶瓷的韧性差,易脆断。

B_4C 陶瓷在 1000℃以下时不易被氧化,不过在 1000℃以上的高温时,其容易被氧化。B_4C 陶瓷的抗酸与抗碱性能良好,且不会被许多熔融金属所润湿,与这些熔体相接触时,B_4C 陶瓷具有相当高的稳定性。

(2) 合成工艺　见第三节碳化硼。

碳化硼陶瓷可以制成研磨工具,其粉末也可直接用及研磨陶瓷或金属制品。B_4C 陶瓷除了具有良好的力学性能外,还具有吸收热中子的性质,因而可以被广泛用作原子反应堆中的控制剂。

2. 氮化硼陶瓷

氮化硼陶瓷属于六方晶型,具有类似石墨的层状结构,也称为白石墨。每一层由 B、N 原子相间排列构成六角环状网络。层内 B、N 原子之间靠很强的共价键和偶极矩力结合,所以结合非常紧密。层与层之间靠范德瓦耳斯力结合,所以结合较弱。从氮化硼的晶体结构图来看,无论是石墨还是六方氮化硼,由于层间距离较大,因此容易被破坏,硬度较低,有润滑性。但是在层内结合力很强,不易被破坏,要到 3000℃以上才能分解。所以石墨和六方氮化硼都是很好的高温材料。

由于 B、N 在周期表中处于 C 的两侧,所以原子半径接近、原子含的电子数也接近,因此形成晶体的晶胞参数和密度也接近(表 3-6)。

表 3-6　石墨与六方氮化硼的晶胞参数和密度

材　料	晶胞参数/nm		密度 d /(g/cm³)	材　料	晶胞参数/nm		密度 d /(g/cm³)
	a	c			a	c	
石墨	0.2461	0.6708	2.265	六方氮化硼	0.2504	0.6661	2.270

和石墨相似，六方氮化硼在高温高压下，可以建立垂直层方向的共价键，平面晶格发生有规律的扭曲，转变为立方氮化硼结构，具有金刚石的特性，成为第二高硬物质，其晶格常数 $a=0.36165nm$，密度为 $3.48g/cm^3$，是优良的超硬材料。

（1）六方氮化硼陶瓷的合成工艺（见本章第一节中的氮化硼）　氮化硼是共价键化合物，难以烧结，所以一般采用热压法。此时仍需要在原料中加入 B_2O_3 或其他氧化物、氮化物作为助烧结剂，混合后在 1700～1900℃和 25～40MPa 的温度与压力下进行烧结，得到密度 $2.1\sim2.2g/cm^3$，气孔率 0～1%的致密六方氮化硼陶瓷。热压制品的性能是各向异性的。表 3-7 列出热压氮化硼和冷压后烧结氮化硼陶瓷的性能。

表 3-7　六方氮化硼陶瓷的性能

烧结方法	成型压力/MPa	烧成温度/℃	体积密度/(g/cm^3)	抗弯强度/MPa
冷压后烧结	50～400	1800～2100	0.93～1.52	<30
热压	20～35	1600～1900	1.80～2.19	60～80

（2）六方氮化硼陶瓷的性能与应用　六方氮化硼陶瓷的莫氏硬度为 2，因此可进行车、铣、刨、钻等切削加工。它的耐热性非常好。可以在 900℃以下的氧化气氛中和 2800℃以下的氮气和惰性气氛中使用。六方氮化硼陶瓷无明显的熔点，在 1atm N_2 中于 3000℃升华：它的热导率与不锈钢相当。在陶瓷材料中仅次于 BeO。由于热导率高、热膨胀系数小和弹性模量低，所以抗热冲击性能非常好。它对酸、碱金属和熔渣有很好的耐侵蚀性，对大多数金属熔体如铁、铝、铜、钛、硅等以及砷化镓、水晶石和玻璃熔体等不润湿也不发生反应。

利用它的耐热性、耐腐蚀性和热稳定性，可以用作熔炼有色金属、贵重金属和稀有金属的坩埚、器皿、管道、泵的零部件等以及硼单晶熔制器皿、玻璃成型模具、水平连续铸造分离环及热电偶保护套管等。在电子工业中可用作制造砷化镓、磷化镓、磷化铟等半导体材料的容器，多种半导体封装的散热底板，半导体和集成电路用的 p 型散热源。

六方氮化硼陶瓷是良好的电绝缘体，高纯度氮化硼陶瓷最大的体积电阻率可达 $10^{16}\sim10^{18}\Omega\cdot cm$，即使在 1000℃下，仍有 $10^4\sim10^6\Omega\cdot cm$，它的介电强度可达 950kV/cm，是 Al_2O_3 的 4～5 倍，介电常数为 4，是 Al_2O_3 的一半。因此可用作电炉加热器的绝缘子，加热器套管，等离子焊接工具的高温绝缘部件，高温、高频、高压绝缘散热部件等。

它对微波和红外线是透明的。可用作透红外线和微波的窗口材料。

六方氮化硼陶瓷的粉末和制品都具有良好的润滑性。将氮化硼粉末填充在氟树脂中用于机械密封、轴的润滑部分，还可以作金属和陶瓷的填料，制成轴承。

在氮化硼陶瓷中，B 含量为 43.6%而硼对中子的吸收截面大，因此氮化硼陶

瓷可以同各种塑料、石墨混合作用，作原子反应堆的屏蔽材料。

氮化硼陶瓷在超高压下性能稳定，可以用作压力传递材料和试料容器等。氮化硼密度为2.27g/cm^3，是陶瓷材料中质量最轻的材料，因此常用来作为飞机和宇宙飞行器的高温结构材料。

二、发展前景

高温结构陶瓷即精细陶瓷是新型无机材料的代表，是功能化无机盐产品的核心，70%的精细陶瓷品种是功能陶瓷，是保证一些制品，特别是机械装置达到“轻、薄、短、小”的目标所期待的。最早的研究开始于20世纪50～60年代，首先是英国，然后是美国，后来居上的是日本。20世纪80年代中期，世界精细陶瓷市场销售额为67亿美元，日本约占4成，到2000年，日本在此领域具有举足轻重的地位。

日本住友、东洋曹达、东芝、电气化学、昭和电工、宇部兴产及东邦锌公司等是精细陶瓷原料粉的主要生产公司，如电气化学公司就生产高纯度的氮化硼粉及高纯度碳化硼粉。

三、合成工艺方法

高温结构陶瓷制造概括流程如图3-6所示。

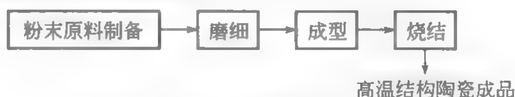


图3-6 高温结构陶瓷制造概括流程

① 粉末原料制备　分为固、液、气合成法。

② 磨细　可采用球磨、振动磨、行星磨、砂磨、气溶粉碎。

③ 成型　注浆、热压、导静压、注射、挤压成型法。

④ 烧结　常压、热压、热导静压反应、气氛压力、燃烧合成烧结法。

第四章　节能、超导、磁性材料——金属硼化物

第一节　节能金属硼化物

一、发现简史

20年前，美国加利福尼亚技术研究所的科学家发现，把一特定的金属合金通过快速冷却的方法会形成一种不规则、非晶形结构。这种熔融态的Si、Fe合金在冷却时内部结构呈现出一种规则排列的晶体，但如果进行快速冷却，其金属原子来不及规则排列，就生成了一种非晶形金属材料。它具有较高的金属强度及独特的磁性，没有光泽，是电的良导体。从那时起，已经研究了数以千计的不同组成结构，大多数都包含有Fe、Si、B，而且在这些产品中其非金属组分至少占15%（摩尔）。这种非晶形合金（Amorphous Metal）简称AM。

美国联合化学公司于20世纪70年中期就开始进行非晶形金属材料的工业研究。他们以10℃/s的速度把熔体从1000～1500℃冷却至常温，能大量生产一种厚度为30μm、宽10cm的条状非晶形金属（简称AM），并建立起一个转速为26.8m/s滚筒骤冷浇注工艺装置。

20世纪80年代初，Allied等用5年时间研究钢玻璃合金在连续工作5hp[1]（或更大）发电机中使用，如果变压器和电动机的磁化及去磁所耗能量低于现在普遍使用的钢部件，就能节约90%能量（以热能形式消耗）。

美国联合化学公司建立了一个年产200t AM的工业生产装置，并在日本成立日本非晶形金属公司（NAMCO），一旦日本专利局批准联合化学公司的专利申请，这家公司就可能开发这项技术。

AM的独特磁性得到了人们充分重视。AM对磁力较灵敏，这是因为它缺乏晶体结构的束缚，这种性质使AM成为变压器铁芯的理想材料。经过3年的认真研

---

[1] 1hp=745.7W。

究，美国电能研究学会与下列公司订立开发AM的合同。

① 美国联合化学公司 开发钢玻璃产品，投入8.0万美元，研究一种生产钢玻璃的低成本生产工艺，标价为3.30美元/kg，在5年时间内完成。

② 西屋电气公司 投入120万美元费用，设计制造并评价变压器铁芯，把它应用于低、高电压的变压器上（250kVA以上）。

③ 通用电器公司 投入500万美元，生产1000台低电压的AM电线变压器上，用于评定AM材料。

日本大阪变压器有限公司已经证明，一个10kVA由AM制造的变压器铁芯，耗能13kW，在使用上比得上3%硅钢铁芯设备（40W的耗能）。经在堪萨斯电能公司中应用，人工时效测试显示出AM铁芯的使用寿命超过变压器其他铁芯材料的寿命。

AM需求情况如下所述。

在日本，每年销售30万台电线变压器，每个铁芯需100kg AM材料，每年大约需要3万吨，再加上用于大型变压器的铁芯需要7万吨/年，年需求量可达1万吨，大约是美国需求量的2倍。实际上，能量消耗越高，AM铁芯所带来的节能就越有价值。因此，人们预计安装AM铁芯变压器的计划会在美国电价最昂贵的地方开始。在日本，在安装AM铁芯变压器问题上，能耗支配着电力公司的发展速度，而节能将成为一项全社会的方针。

美国及日本均有扩大AM生产的计划。如日本政府拨给日本钢铁公司16亿日元用于研究生产AM。Kawasaki钢铁公司也对非晶形金属合金感兴趣，同时有一个金属公司正注意到把AM应用在精密仪器及电子（工业）方面（AM作为磁头应用到录音机及计算机中），TDK电子公司、Toshiba金属公司、Matsushita电气公司、Sony公司、Ioshiba公司、Sonyo公司、Crown公司及至少5家其他的日本公司都有兴趣生产和使用AM。

欧洲在引进AM方面似乎较慢。在荷兰的AKZO研究所和Csepel正在同西门子集团及荷兰的Holec和美国工程师和建筑师学会在瑞典共同研究AM的生产，并评定AM的使用。在欧洲，因为使用较高的220V电压，几乎没有电线变压器，其330kVA的变压器的变电所随处可见，能源消耗高，因此，将使AM受到特殊重视。

国内对AM将来的应用情况，根据最近所做的调研也令人鼓舞。

国家有关部门在1995年前便开始抓节能新材料工作，继续2年先后对南北6个变压器生产厂（天津、广东佛山、北京二电厂、保定及上海、辽阳）利用进口的AM合金制变压器铁芯（160～315kVA）进行了评价（样机），在技术上充分肯定了它的节能效果。国家有关部门安排由北京钢铁研究院建立了一座年产1000t的生产装置。目前在国内还有上海浦东钢铁研究所、武汉钢铁研究院建立了年产百吨的生产装置。北京钢研院的小装置（年产100～200t）已开始提供AM产品。

在20世纪90年代中期，东北较大的沈阳变压器厂就500kVA变压器样机的AM铁心设计图纸已经设计研究完成，正待加工制造（引进的AM材料）。这一台变压器就需约700kg AM材料。

据了解，目前这些变压器生产厂家要求主管部门在价格上能给予补贴（价格是硅钢片的2～3倍），预计国家将会出台相应的价格政策，以推动这种新型节能材料的应用。

含硼非晶合金在开发和应用上在我国有着可喜的发展前景，而北京安泰科技公司在国内功能材料主要包括非晶微晶合金、稀土永磁、软磁合金及其制品等。

(1) 非晶微晶合金：可以说安泰公司国内唯一，世界第二。在国内，安泰科技拥有1000t非晶合金的中试产能，主要供应给电子生产企业。2006年10月安泰科技非公开定向增发，募集4.16亿元。其中3.2亿元计划投资于4万吨非晶带材及制品项目。2007年底建成一期1万吨非晶合金带材产能，2008年一期达产50%。2008年开工建设二期3万吨生产线，并计划于2010年将产能扩大至10万吨。

国家非晶微晶合金工程技术研究中心组建于1996年，中心现有7条非晶带材生产线，可生产在200mm以下不同规格的铁基、铁镍基、钴基非晶带材和铁基纳米晶带材，年生产能力300t以上。一条非晶纳米晶铁芯及元器件生产线，年生产能力20余万只。已经投入试生产的千吨级非晶带材和配电变压器铁芯生产线年生产能力将达到3000t非晶带材和200t配电变压器铁芯，是国内非晶带材及元器件最大的生产基地。

目前，全球非晶带材生产企业只有两家，另一家为日本的置信电器，生产地在美国，产能为2万吨，该公司在日本国内新建了一条生产线，产能为3.2万吨。

安泰科技非晶带材生产线目前主要生产窄带，是用于生产电感、互感器等的原料，年产量在1100～1200t。但是公司目前完全掌握了生产非晶宽带的技术，并且正在新建4万吨的非晶宽带生产线，建成后，公司将成为国内唯一、全球第二的非晶宽带材生产商。

(2) 非晶带材及制品项目打造我国变压器节能新材料　该项目拟投资建设万吨级非晶带材生产线和非晶配电变压器的生产及应用，将填补国内新材料领域非晶材料产业化、实用化的空白。该项目先期建设1万吨非晶带材生产线，2007年底投产。由于前期1万吨项目建设将会给后3万吨项目建设奠定基础并留下足够空间，如果项目进展顺利，公司将加快建设后3万吨项目步伐。

二、含硼非晶形合金的特性及用途

1. 特性

非晶形材料和晶态的本质区别在于原子排列没有平移对称性，即长程无序。也

就是把一定的金属合金通过快速冷却的方法会形成一种不规则、非晶形结构。这种熔融态的硅硼合金在慢速冷却时内部结构呈现出一种规则排列的晶体。但如果进行快速冷却，其金属原子来不及规则排列，就生成了一种非晶形金属材料。它具有较高的金属强度，湿润伸展强度高于 24607.4kgf/cm^2，这个强度可与特种钢薄片相比。硅钢片和含硼非晶态合金的磁损耗见表 4-1 所列。

表 4-1 硅钢片和含硼非晶态合金的磁损耗

参数	取向硅钢	含硼非晶态含量	参数	取向硅钢	含硼非晶态含量
片厚/mm	0.28	0.025	磁滞损耗单位	105	73
电阻率/μΩ·cm	47	125			
总损单位	500	98	涡流损耗单位	375	12

关于使用时效（非晶态合金，由于环境温度、时间的延续等，使其性能有不同程度的变化，称之为时效），以磁导率指标为例，温度高时，磁导率下降快，一般是不可逆的，在使用温度不太高（100℃）时，材料的性能不易变坏。不少非晶态合金在 100℃的使用温度下可用 5～10 年。

由于非晶态磁性合金具有很低的磁损耗，零磁呈伸缩效应和高耐化学腐蚀特性，应用比较广泛。目前，用非晶态合金的磁性器件已形成商业产品：功率变压器、高频变压器、磁记录头、敏感元件、磁分离和磁屏蔽等。这些产品已取得较好的效果，扩大生产中的工艺问题多已被解决。但其正取代传统晶态合金（如硅钢、铁镍合金等）的价格是一个很重要的问题，国家应专门制定相关的政策。

2. 制造工艺

（1）薄带　其原理是任何金属其合金在液态时，原子配位是拓扑无序或短程有序的。在冷却过程中，如能维持其高温时的原子分布状态，并使之固化，就得到非晶态固体。要做到这一点，只有在极快的冷却速度下，使熔质由熔点以上冷却到玻璃化温度以下。这个速度不是固定的，它和生成的非晶态固体的性质、成分和尺寸有很大的关系。即从 10℃/s 速度把熔体从 1000～1500℃温度下冷却至室温，能大量生产厚度为 30μm、宽 10cm 的条状非晶体金属（简称 AM）。

（2）冷底板淬火法　该方法是在一个底部有小孔的坩埚中（由于熔化了的合金有表面张力，不会漏出）。在坩埚下面放一导热良好的金属板，坩埚的上口和一个管子相接。当合金熔化后，通过管子吹入高压气体，使合金液滴由底部的小孔高速喷出，撞击在下面的冷金属板上，达到高速淬火的效果，形成一很薄的合金箔，直径为厘米级，厚度为微米级。

（3）单辊旋淬法　即采用旋转金属飞轮代替以上的冷金属板，坩埚内可以放入多量的合金溶液，并用不同宽度的喷口，当液态合金喷到辊面上即迅速冷却，继而被甩出去，从而提高了制备非合金的效率。这个单辊转速可达到 26.82m/s。目前

这个方法可以大量生产出厚 30～50μm，宽 20cm 的非晶态合金薄带。这种方法的控制因素是油节喷出溶液的速率、辊子转动的速率以及喷口大小，可控制所生产的非晶态薄带的厚度和宽度。

另外还有双辊旋淬法，因冷却效果不如平辊淬火，所以单辊淬火法是目前生产非晶态薄带的主要方法。

在制备薄带方面还有液相快淬法，如高温喷镀方法、大功率激光束加热金属表面等工艺目前尚未被广泛应用。

在充分评定了 AM 性能后，其他用途将得到发展。AM 可应用作为催化剂和在软磁材料中硬焊片、磁头和微电子材料。美国和日本在 1986 年开始大规模进行商业性生产，并随着 1993 年美国联合化学公司专利期满，会有一个突飞猛进的增长，那么保留着大型变压器，在欧洲大约要落后 2 年时间。表 4-2 所列为变压器、电子变换器及电动机需用 AM 分布情况，这将占现在年产 95 万吨硅钢的 40%。表 4-3 所列为目前变压器生产用粉状硅钢。

新近迁址在加利福尼亚硼城建立了年产 20 万吨的硼酸厂，使美国硼砂化学公司有了充足的备用能力，它同靠近 Dunkirk 在 Cudekerque 的年产 5 万吨法兰西公司硼酸厂联合，能充分满足迅猛增长的 FeB 生产对硼酸的需求。这两家工厂都可进一步提高产品质量，满足世界 AM 工业需求，并使传统的硼酸产品的应用得到扩大。

表 4-2　20 世纪 90 年代初 AM 各年度的分布情况（3%B，5%Si 和 92%Fe）

年度/年	AM 分布量/(t/a)	需要硼酸/(t/a)	年度/年	AM 分布量/(t/a)	需要硼酸/(t/a)
1990	300000	72000	1994	400000	96000
1992	350000	84000			

表 4-3　目前变压器生产用粉状硅钢　　单位：t/a

国家	生产	进口	出口	消耗	分布	功率
美国	300000	100000	—	400000	150000	250000
日本	400000		200000	200000	60000	140000
欧洲	250000		90000	160000	70000	90000

三、含硼非晶形合金的发展前景

非晶合金是一种原子结构无序的合金，它代表了冶金学中最新的材料，其典型生产过程是由熔融的合金在最初的冷却速率接近于每秒 100 万度的情况下凝固而成。“非晶合金带材”含铁 78%～81%、含硼 13.5%、含硅 3.5%～8%，另外还含微量的镍和钴等金属元素，外表面特征是具有金属色泽的银灰色薄带。

非晶合金的一个重要应用领域是配电变压器。与取向硅钢变压器相比，非晶变压器的主要优势如下所述。

采用非晶合金作为铁芯材料的配电变压器，其空载损耗比同容量的硅钢变压器降低 60%～80%，减少了能源消耗，具有很好的经济效益和环境效益。

非晶合金的顽固力是冷轧取向硅钢片的 1/7 左右，非晶合金的磁滞回线所包络的面积远小于冷轧取向硅钢片，因此变压器非晶合金的磁滞损耗比冷轧硅钢片小很多。

20 世纪 80 年代美国 GE 公司率先研制了世界上第一台非晶变压器。由于其节能降耗的特点，美国、欧盟、日本、印度、加拿大等国近年纷纷生产非晶变压器，目前全球挂网运行的非晶变压器约有 200 万台。

由于非晶变压器的空载能耗较低，比较适合在我国农村用电和城市配网。我国“十一五”规划的目标中，明确要“实现 2010 年人均国内生产总值（GDP）比 2000 年翻一番”，“单位国内生产总值能源消耗比‘十五’末期降低 20%左右”。“十一五”规划对节能降耗的明确提出以及具体目标的出台，对国内各行各业将形成现实的压力，对于耗能大户电网公司的压力尤其巨大。电网降耗的短期技术实现手段不多，非晶变压器是必选手段。

目前，我国年均生产配电变压器约 2.4 亿千伏安，如 30%改用非晶材料，年生产非晶变压器为 7200 万千伏安，以每台变压器 300kVA 为例，年需求非晶变压器将达 24 万台。

这将降低变压器空载损耗 13 万千瓦，一年可节约用电 11.4 亿千瓦时。相当于节约电煤 43.3 万吨，减少燃煤有害气体排放 1.1 万吨。

据国家有关部门预测，国内变压器厂对非晶配电变压器铁芯的需求按变压器总需求 30%的使用率测算，每年至少需要铁基非晶带材 15 万～20 万吨。预期 2010 年需求将达到 20 万台，因此未来 5 年非晶合金变压器需求将高速增长，保守估计年复合增长率在 50%～100%，非晶合金变压器将成为电网设备中增长最快的品种之一。

在价格方面，由于非晶变压器所需要的铜线比冷轧硅钢要多，所以只有非晶合金的价格与冷轧硅钢片的价格保持合理的比例，才能使得非晶合金在变压器产业中占有市场份额。当非晶变压器的价格不大于 1.3 倍的同容量的冷轧硅钢变压器的价格，才能达到替代的目的。

从 2004 年开始，硅钢变压器的主要原料取向硅钢价格猛涨，从不到 2 万元/t 一度上涨到 4.2 万元/t，目前维持在 3.7 万～3.8 万元/t 的高位。相同规格的硅钢变压器与非晶变压器的市场价格之比已由数年前的 1∶2 回落到目前的 1∶1.3 以下。硅钢价格暴涨使得非晶合金变压器的相对成本大幅下降，节能降耗及投入产出优势充分体现，给非晶变压器的推广应用提供了强劲的动力。

安泰科技在非晶带材生产方面已经取得了发明和实用新型专利达 23 项，其中材料方面有 6 项，方法装置的有 11 项，涉及变压器铁芯及元器件方面的有 6 项，并且大部分已经在生产中得到应用。这为新项目的建设和达产提供了技术保障。公司于 2006 年 10 月 20 日分别与沈阳变压器研究所、东港宏伟硼合金有限公司、辽阳国际硼合金有限公司、铁岭博迈特硼合金有限公司、北京中机联供非晶科技发展有限公司、江苏扬动电气有限公司、顺特电气有限公司、西安非晶科技股份有限公司、河南安阳供电公司等 9 家单位分别就原材料供应、产品研发、产品销售等方面签署了《非晶配电变压器产业发展战略合作协议》。这将为公司未来非晶项目的发展打下坚实的市场基础。

国外对日本置信电气未来发展的主要质疑是原材料瓶颈的问题。据分析，非晶合金变压器的原材料非晶合金带材和由带材加工成的非晶合金铁芯的供应不存在瓶颈问题。第一，非晶合金带材的供应量足以满足国内现有非晶合金变压器产能的需求。1989 年美国信联公司在世界上首次商业化批量生产非晶变压器带材。2003 年日立金属株式会社购买了美国信联公司 50％的股权，成为世界上最大的非晶合金材料制造商，年产非晶合金带材 2 万吨。2006 年 2 月，日立金属投资 4200 万美金扩大其非晶生产能力，计划将年产能由目前的 2 万吨提高到 5.2 万吨，新工厂将于 2007 年内建成投产。目前我国的非晶合金带材主要依靠从日立金属进口，每年约 1 万吨。

非晶材变压器的主要缺点是：非晶合金的饱和磁感应强度比冷轧硅钢片低，造成非晶变压器的体积比冷轧硅钢片变压器大 30％左右，因而使用的铜线和其他原料也比较多，变压器制造成本较高；非晶变压器的噪声比冷轧硅钢片变压器大，而配电变压器的标准对于噪声有明确的规定。

第二节　稀土元素硼化合物

一、发现简史

稀土硼化物在 20 世纪 80 年代前属于国防、军工领域的重要材料，各国严守机密，实行技术封锁，除少数专利外，未作公开报道。80 年代后，转向民用，研究从此活跃起来，现已成为金属间化合物、无机非金属材料、陶瓷材料以及冶金、固体物理和化学等交叉学科的研究热点。

乌克兰能生产稀土硼化物粉末、多晶和单晶等系列产品、采用定向凝固和区域提纯等高难度的工艺技术手段制备出性能优异的 LaB_6 单晶。开发了管、片线材产品，综合研究水平处于国际领先地位。已将该材料广泛用于国防和民用工业，如大功率发射阴极、加速器、电子束和离子束的关键部件。世界上现有的大尺寸硼化镧

单晶都是乌克兰提供的。他们为加拿大提供了一套制作难度极高的管状硼化物单晶，用于制造一种特殊用途的等离子束。

日本近年来在单晶应用方面的研究进展迅速，已将其用于各类电子显微镜阴极；东芝公司和日本国立无机材料所合作，在新一代彩色电视机显像管阴极材料方面开始了应用研究；LaB_6 和 SrB_4 单晶体已经应用于高清晰彩电上。美国也开展了 LaB_6 的粉末、多晶、压实材料的研究，粉末已进入商品化。单晶生长方面，用熔丝法生长的丝状单晶开始在显微镜阴极中被采用。

另外，英国、法国、瑞士等国也相继在实验室条件下研究硼化镧材料。

我国包头稀土研究院从 20 世纪 60 年代起，开展了稀土硼化物粉末及其冷压块、热压块和异型块的工艺研究。产品包括二元稀土硼化物 LaB_6、CeB_6、PrB_6、NdB_6、SmB_6、EuB_6、YB_6 等；三元稀土硼化物（$La_{0.4}Eu_{0.58}$）B_6、（$La_{0.41}Sm_{0.56}$）B_6，复合化合物（La_xBa_{1-x}）B_6 和（Sm_xBa_{1-x}）B_6。20 世纪 80 年代初，又自行设计制造了生产稀土硼化物单晶专用的双电弧加热悬浮区熔炉，并获得国家专利。用它生产的六硼化镧单晶性能达到国际水平。

其次，国内的湖南稀土所和山东大学在硼化物制造及其性能测试方面也做了大量的工作。目前都可以生产六硼化镧粉末、多晶和单晶等产品，为我国稀土硼化物的研究做出了贡献。

二、特性与用途

1. 钕铁硼

分子式 $Nd_{15}Fe_{77}B_8$，相对分子质量 6551.06。

烧结 $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ 磁体主要由 3 相组成：基相 $Nd_2Fe_{14}B$，微量富 Nd 相、Nd_2FeB_3 及富 B 相（$Nd_2Fe_7B_6$）。

基相 $Nd_2Fe_{14}B$ 理论磁能积可达 65.5MGOe。密度 7.55mg/cm^3，点阵参数 $a=0.822$nm，$c=1.224$nm。烧结 $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ 最大磁能积已达 50MGOe。

（1）合成工艺　按制备工艺分类，目前开发的 NdFeB 磁体有烧结磁体，快淬磁粉的黏结磁体和铸造热压（轧）磁体等。

烧结磁体是目前最大宗的商品磁体，其工艺是粉末冶炼法。该法许多工艺因素，例如研磨介质、粉末黏度、成型压力、磁场方向、热处理温度与条件等，均对磁体的磁性能有较大影响。

黏结 NdFeB 磁体是使用快淬 NdFeB 薄带破碎的磁粉，以环氧树脂混合模压成型，或与塑料粉混合注射成型后固化、冲磁制得的各同性磁体。黏结磁体的性能与磁粉的成分、快淬工艺、黏结剂种类以及成型条件密切相关。通常模压黏结磁体性能大于注射成型磁体：与烧结磁体比较，黏结磁体由于制造工艺简单、使用与自动化大量生产，且能加工复杂形状的器件，因此发展很快。此

性能方面，快淬微晶结构提高了黏结磁体的矫顽力，其抗氧化和抗腐蚀性也优于烧结磁体。

铸造-热压磁体法是近期开发的最简单的高性能磁体制造方法。“铸造磁体”的制造工序是熔炼、铸造、退火、机加工及磁化等过程，而铸造-热压磁体是铸态退火前先经热压工序，由于无需烧结磁体和黏结磁体那种破碎和制造过程，其氧化污染最低。

这里介绍的是粉末冶炼法制造 NdFeB 烧结磁体，其反应原理如下所述。

（2）工艺过程　将钕锭、硼铁、铁粉按照 -定配比、经粉碎充分混合放入刚玉坩埚中，在真空条件下在高温感应炉内进行烧结，保持规定烧结时间后，出坩埚的烧成料经粉碎后，在压力下成形再进行烧制便得钕铁硼磁性体。

（3）工艺条件　配料比钕粉：硼铁粉：铁粉按理论物质的量之比。

烧成温度 1800～2000℃。

烧成时间 2h。

烧制温度 1100℃左右。

（4）用途　是新一代永磁材料，磁性优异。在家用电器、电机（汽车用）、医疗器械、计算机应用、抗磁共振仪、电子元件、磁悬浮列车等方面有广泛应用（表 4-4）。

表 4-4　钕铁硼磁体的应用领域

序号	器件类型	典型用途
1	电动机/发电机	无刷直流电动机、步进电动机、伺服电动机、启动电动机、仪表电动机、通用电动机、制动器
2	核磁共振成像仪(RMI)及医疗设备	医学应用
3	电子计算机外围设备	驱动器、打印器、绘迹铝件
4	音响器件	小型和超小型电声器件、高频扬声器、传声器、大尺寸扬声器
5	磁悬浮运输车辆	
6	磁力机械	传送机、磁选机、磁滑轮、磁轴承、磁性联轴节
7	电磁开关	继电器、键盘、回路截断器
8	家用电器	洗衣机、电冰箱、电视机、录像机、吸尘器、空调机、电话、电剃刀

（5）国内外概况　我国较早开发并产业化的是北京三环公司。钕铁硼从实验室到工业规模生产仅经历了 3～4 年，其发展势头和实用化比其他材料快几百倍。其速度是惊人的！日本住友公司钕铁硼的销售额达 100 亿美元。20 世纪 80 年代最后两年西方国家 NdFeB 磁体产量为 650t，其中日本为 370t（占 57%），美国、欧洲、非洲、东南亚市场状况较好，非常活跃。

表 4-5 2005 年我国钕铁硼产量 单位：t

1998 年		2000 年		2005 年	
世界产量	中国产量	世界产量	中国产量	世界产量	中国产量
10400	4000	12600	5000	18600	8000

“十五”期间，我国钕铁硼磁体的总产量达 5 万吨左右，2010 年将达到 8 万吨。我国生产点分布广，如浙江、四川、大连、吉林、北京。我国在 20 世纪末，国际测定太空物质的“阿尔法”装置其工艺材料由四川徐阳、北京三环公司提供。

由表 4-5 钕铁硼应用领域所列，目前西方国家钕铁硼最大的用户是计算机外围设备的驱动器，占总消耗的 57%。磁盘驱动设备的发展要求体积小、存储能力大、时间短、磁道密度大。用钕铁硼磁能积小、体积小、质量轻，有助于提高速度与功率。对我国来说，作为信息技术的计算机，在蓬勃发展日益普及的今天，对钕铁硼来说是一个大的市场。

最引人注目的是核磁共振成像仪（MRI）。日本在 1988 年研制成功用 NdFeB 磁体作为磁体的 MRI。并在当年生产了 50 台。被列为日本 1988 年度十大新产品之一。MRI 是检查人体内部病变、用于早期诊断肿瘤等疑难病症的大型医疗仪器。每台 MRI 使用 2t 钕铁硼。据预测，我国卫生部门计划在今后 20 年内每县设置一台，平均每年生产 130 台，这就需要钕铁硼 260t/a，市场的前景是相当可观的。

从长远看，电机将是钕铁硼的主要用户。美国通用汽车公司已大规模使用汽车启动马达。我国国内用于试制 2Q-5 汽车启动电机，功率由原来的 0.5kW 增加到 1.5kW。而这种钕铁硼电机不需要电激磁，没有激磁线圈与铁心，没有损耗和发热，具有体积小、质量轻、比功率大和效率高等优点。据西欧国家预测，20 世纪来电机方面的应用钕铁硼永磁材料将占钕铁硼量的 40%。

除此之外，如表 4-5 所列，磁力机械、音响器件也是大宗用户。未来是磁的世界，磁渗透到生活的广大领域，展望钕铁硼的市场前景是非常好的。关键是我们能不能抢占这个大市场。

2. 六硼化镧

分子式 LaB_6；相对分子质量 203.772。

六硼化镧为紫色立方结晶粉末。晶格常数 $a=0.4153$nm，相对密度 4.76，熔点 2715℃，显微硬度 2770kg/cm^2。

（1）六硼化镧的应用　在军事上，硼化镧单晶是雷达中大功率电子管阴极的最佳选材。在航空、航天工业上，用于等离子体发动机和推进器。作为气象卫星上许多重要器件的关键材料，用硼化镧制成的耐高温喷嘴在航空、航天领域有广泛用途；核工业上，由于硼化镧具有很强的抗辐射性，在核工业中可用作抗辐射的建筑用砖以及各种包装材料；在电子工业上，用于大功率电子管和磁控管以及加速器用

阴极材料等。在高科技仪器仪表中，用于电子显微镜和电子探针仪的点光源、选择光学过滤器、软X射线单色器等；在家电行业中，硼化镧在中、低温下可获得高密度电流和高亮度，可用于高清晰（等离子体）超薄型电视机显像管阴极材料，极具开发价值；在冶金工业中，作为高效添加剂在兵器和军工车辆的特殊钢中有很大的应用潜力；还可制成熔融金属的容器（如坩埚等）。在医疗器械上，用于等离子体医疗手术仪。用该材料作阴极能产生等离子体，对细胞组织有切割和凝结作用，可应用于咽喉、腹腔手术以及肿瘤和泌尿手术等；在环保方面，电子束最宜于对烟气的处理，被国际上公认为21世纪烟气处理的新技术，没有二次污染，被称为"终极工艺"，而且还能变废为宝，所生成的硫铵和硫硝铵复合盐是上等的化肥；在材料加工设备中，用硼化镧作成的电子焊机，可达到高能密集焊接工艺的要求，在航天航空及兵器等领域有广泛应用；在生物工程上，将硼化镧粉末涂覆在玻璃上，用特殊的光源透过该玻璃照射种子，可提高农作物产量，据乌克兰专家提供的数据，可增产15%；在特殊玻璃方面，澳大利亚的研究人员Stefan Schelm和Geoff Smith开发出一种廉价的含六硼化镧晶粒的塑料聚合体，将它压在玻璃片中央可以抵挡波长低于红光的"热波"波长。当倾斜观察该玻璃的时候，它散发淡蓝色的雾气，而以其他角度观察的时候，该玻璃为透明状，略呈绿色。这种新型的玻璃可以只让光线射入，而把大部分热量拒之于外，使办公室在夏天的时候也不至于像温室一样闷热难耐。虽然加入晶粒的重量只占总质量的0.02%，但红外线的穿透率就会下降到5%。

长期以来，电子显微镜的阴极主要使用金属钨（W），它的缺点是在实际的工作温度下（2200～2400℃）发生激烈的蒸发，因此使用寿命短，最长在100h之内，这样也就不能作为连续运转几千小时的电子束曝光机中的阴极材料。在电子管仪器中如果使用氧化钡（BaO）为主体的阴极材料，其残余气体剩的少，但在高温下通过大电流时，覆盖层就会被击穿而破裂，并且有接触大气时能生成氢氧化物及活化困难的一些缺点。

而六硼化镧恰好解决了上述钨、钽等阴极材料的弊病，如把LaB_6粉状喷涂在铼带上，1400℃时，发射电流可达到13A/m，可在30～40MeV直流加速器使用寿命大于2000h。在电子束曝光机上，1430℃其亮度是钨丝的6倍。用在等离子体源上效果更好。

六硼化镧是一种新型阴极发射材料，它与传统的钨、钽阴极材料相比，具有电子逸出功率低、发射电流高度大、抗中毒性强、性能较高、使用寿命长等优点。

六硼化镧用作大功率电子仪器阴极，以带粒子加速器（回旋加速器、同步稳相加速器）的制作材料。另外它还用极难熔金属真空电子束焊接装置。

六硼化镧，日本有关公司如电气化学公司和日本科学技术厅无机材料研究所已经开发研究成功。早在20世纪50年代国外有的科学家就提出了LaB_6作为热电子

阴极发射材料，正如上讲述的，当时就对 LaB_6 和 W 等金属常用材料做了技术性能的比较，提出了有关数据。另外，前苏联对合成工艺也做了大量工作。国际市场用于扫描电镜 LaB_6 单晶体阴极进口一根（火柴杆大小）就需 100 美元。而粉末体价格为 2 万～3 万元/kg，单晶体 15 万～20 万元/kg，多晶体 10 万元/kg。国内近期40～50g 重的硼化镧坩埚就需 2000～2500 元人民币。

（2）工艺合成方法　硼化镧按照所需晶型的不同而采取不同的工艺，其粉末状采用元素合成法氧化镧、碳化硼还原法或电解法制造。而目前大部分采用碳化硼还原法，它的工艺过程是含硼原料（碳化硼）和镧化物在真空下还原再经粉磨、酸洗、水洗、烘干，又经过硼化便成产品。而单晶及多晶体原料为金属 La 和元素 B 采用区域熔炼法及热压烧结法。

3. 硼化铕

分子式 EuB_6，相对分子质量 216.88。

特性：为立方晶系。金属原子占据立方体的每一角顶，硼位于立方体的中心。它是金属键型的，有很高的电导率，其电阻率与稀土元素的电阻率相近。熔点 2660℃。能溶于五水硫酸和硝酸的混合液（在微热条件下），硝酸（微热），氢氧化钠和过氧化氢的混合液及 15％的氢氧化钠溶液。

用途：在核反应堆，快速增殖反应堆中，作为中子吸收材料，它的使用寿命较碳化硼可以延长 1 倍。

工艺合成：氧化二铕（Eu_2O_3）和碳化硼粉制成团块，在 1500～1800℃ 于真空中或氢气（H_2）中加热反应制得。

三、发展前景

稀土硼化物及其延伸材料（复合化合物）是一种科技含量高、应用领域广、潜在发展势头强劲的产品，它随着稀土功能材料商业化进程的推进，应用范围正逐渐扩大，国内外市场需求量也快速增长。该产品附加值高、价格昂贵，是制取难度大、用途广、价格高的单晶体，在日本售价达 500 美元/g。目前，六硼化镧系列产品世界产量不足 10t，而需求量高达 50t 以上，国内年需求量约 700kg，且以每年 15％左右的速率递增，因此，大力加强稀土硼化物的开发性研究，无论从技术上还是市场上都具有重要的理论和现实意义。

截止到目前为止，科技人员对稀土硼化物家族中的代表性物质六硼化镧的制备工艺、结构特性和物理、化学性质已基本研究得比较透彻清晰，应用领域的研究范围正在逐步延伸。与六硼化镧相比，对其他二元及二元以上硼化物的研究相对少一些。因此，目前，各国除继续完善六硼化镧用于阴极发射材料的研究外，作为添加剂或熔合成复合材料在国防和民用方面的应用研究正方兴未艾，它也是今后研究工作的主流。比如，正在研究的极有可能用于飞机涡轮叶片的高温结构材料 LaB_6-

ZrB_2，利用 LaB_6 材料制作发光二极管的透明阴极，更利于实现全彩色、高分辨率的平板显示；将 LaB_6 晶粒与塑料聚合体分散并夹在玻璃中间，它是可以只让光线射入，而把大部热量拒之于外的一种新型隔热玻璃。如此种种，它们的应用价值极高，是近来科技人员高度关注和非常感兴趣的研究领域，一旦开发成功，其经济效益和社会效益相当可观，类似的应用研究是今后稀土硼化物研究的重点。

我国对稀土硼化物可以说多年来一直未进行全面系统的研究，欲想改变这种局面，赶上或超过世界先进水平，必须下大力气从各个方面进行解决，国家、企业和技术人员通力合作、协同攻关。

从宏观上讲，国家应高度重视我国稀土硼化物的研究，充分利用我国独特的稀土资源，加大资金投入力度，加强基础理论和实际应用研究，培养一批具有相当实力的稀土硼化物科研队伍，形成团队，力争在5～10年内达到或超过世界水平。企业应有长期的战略眼光，配合国家和科研人员搭建研究和试验平台，尽快使我国硼化物应用产品实现国产化、系列化、规模化和商业化。

从微观上讲，科研人员应该在学习借鉴国外先进技术的基础上，脚踏实地潜心研究，建立基础研究实验室、工程化实验室、产业化基地，全面系统地研究各类硼化物和复合化合物的合成方法、结构、性质，掌握各种材料的特性，除跟踪世界最新技术外，着力开发具有自主知识产权的应用型产品。

我们认为今后应从以下几个方面进行重点研究和开发。

开发六硼化镧的提纯和深加工工艺，进一步降低生产成本、提高产品质量，如用 BC_4 生产高纯 LaB_6 粉末和单晶；开发异型产品和大尺寸单晶。

对含有轻稀土的二元、三元稀土硼化物加强研究，研究它们的合成工艺、结构特征、物理化学性质和光、电、磁、热、力学等性能，以利于进一步探索和扩大新的应用领域。

研究稀土硼化物的复合化合物合成工艺、结构特征、物理化学性质和光、电、磁、热、力学等性能，进而发现新型功能材料。

大力加强应用基础和产品开发研究，有选择、有重点地进行攻关、突破，开发国防、民用新材料和新产品，使稀土硼化物真正进入国民经济的主战场。

第三节　硼化钛（锆）、硼化钙（镁）及其他金属硼化物

一、硼化钛

1. 特性与用途

分子式 TiB_2，CAS登记号：12045-63-5，具有二硼化铝结构的六方晶形。是

金属硼化物中最重要的一种，也是被研究最早、最多的一个金属硼化合物。它是很硬的，灰色结晶体。二硼化钛具有高熔点（2850℃），高硬度、耐熔融金属腐蚀性好且具有很好的导电性，使其在许多领域有着重要的应用。

二硼化钛理论密度为4.52g/cm^3，相对分子质量为69.54，B含量为31.12%，Ti含量为68.88%，粉末为灰色，烧结体为金属样灰色。热压硼化钛的力学性能大致如下：弹性模量为350～575GPa，硬度为1800～2700kg/mm^2。二硼化钛在室温电导率为15×10^{-6}Ω·cm，热导率为25W/(m·K)。熔点2980℃，可在空气中耐氧化至1000℃。

在Ti-B系统中，有4种化合物存在，分别是TiB、Ti_2B、TiB_2和Ti_3B_4，有关硼化钛化学性质的详细资料是关于二硼化钛的，二硼化钛对盐酸、氢氟酸稳定，据有关资料，硫酸在加热时可分解二硼化钛。

二硼化钛能缓慢溶于硝酸和过氧化氢的混合物中以及硫酸与硝酸的混合酸中，能被溴水分解（表4-6）。

表4-6　二硼化钛耐酸腐蚀性

HCl		HNO_3		H_2SO_4		H_3PO_4		H_2CO_3		HF
35%	16%	65%	30%	98%	25%	d:1.7	1:4	饱和	1:3	浓
94/58	95/61	28/1	31/1	89/58	96/68	98/3	98/65	94/51	89/5	—/64

注：分子表示室温时与酸作用24h所得不溶性残渣，分母表示煮沸2h所得不溶性残渣。

2. 二硼化钛的应用

二硼化钛粉末最主要的单一用途是生产金属真空窄镀膜用的蒸发舟。真空沉积是一种将金属，如铝、铜、锌和锡镀在金属、玻璃和塑料等底材上的一种常用方法。通常使用一个通过电阻加热方式的金属或陶瓷制成的容器（在此工艺中一般称为“蒸发舟”或“镀金属舟”）。舟在蒸发室中与电源相接，控制其加热的温度，使其足够将与其接触的加料金属气化。由此可见，对蒸发舟要求有良好的导电性、耐高温性能、耐熔融金属腐蚀性等。二硼化钛与氮化硼的复合陶瓷具备这样的优良性能。在蒸发舟中，二硼化钛的成分约占45%～50%。全球在2006年大约生产600～800t蒸发舟，使用二硼化钛约300～400t。

另外，二硼化钛还可使用在武器装甲中，提高防护力；还在高温结构陶瓷中广泛使用。但在这些领域中用量均不大，每年大约有50t。

3. 二硼化钛的合成工艺

二硼化钛主要有以下几种合成方法：一是直接合成法，使用钛粉和高纯硼粉，合成二硼化钛：$Ti+2B \longrightarrow TiB_2$，该法成本高，只在实验室有应用。二是碳热还

原法：使用活性炭在高温下作为还原剂，使用氧化硼或碳化硼作为硼源，钛源采用二氧化钛；三是金属热还原法，即自蔓延高温合成（SHS）工艺或叫作燃烧合成（CS）工艺，使用铝粉或镁粉作为还原剂，利用反应生产的高温，使反应在引发后可以自动进行，无需外加热源，即可完成反应。

目前在生产中通常使用的方法是碳热还原法，只要控制好配料比和反应温度后，可得到纯度较好的产品。在配料中，一般要将硼源和碳稍过量，以补偿在高温下硼和碳的损失。反应温度一般在1800～1900℃，设备大多采用真空碳管炉。该方法存在的主要问题是生产出的产品粒度较大，最大可达几十甚至上百微米，且在高温下有烧结现象，粉碎较困难。不过通过现代化的粉碎设备和分级设备，可以解决该问题。所以该方法在生产二硼化钛时应用最为普遍。通常使用氧化硼作为硼源，不过随着碳化硼价格的不断下降，使用碳化硼作为硼源越来越有竞争力。

目前工业化生产中得到应用的另一种技术是SHS技术，该技术由前苏联首先开发出来。该技术使用镁粉作为还原剂，将二氧化钛、氧化硼和镁粉混合后，在SHS反应器中用引燃剂引发反应后，就可生产出二硼化钛与氧化镁的混合物，经过盐酸洗去氧化镁和其他副产物后可得到粒度小于5μm的纯净二硼化钛粉末，反应式为$TiO_2+5Mg+B_2O_3 \xlongequal{} TiB_2+5MgO$，该技术目前虽在某些厂家有应用，但在技术上仍存在不少困难，如燃烧过程的控制、酸洗过程中二硼化钛的分解等，使得该技术生产出的二硼化钛纯度很难得到提高。但该方法生产出的二硼化钛粒度小且均一，在应用性能上与碳热还原上有一定的差别，使该方法仍在吸引人们不断地研究与改进。

二、二硼化锆

1. 特性与用途

二硼化锆，分子式ZrB_2，CAS登记号：12045.64-6，相对分子质量：112.8，二硼化锆具有高熔点，高强度、高硬度，是导热性、导电性良好的材料，具有良好的中子控制能力等特点，因而在高温结构陶瓷材料、复合材料、耐火材料以及核控制材料等领域中得到了较好的应用。

在硼-锆系统中存在有3种组成的硼化锆，即一硼化锆（ZrB）、二硼化锆（ZrB_2）、十二硼化锆（ZrB_{12}），其中二硼化锆在很宽的温度范围内是稳定相。工业生产中制得的硼化锆多是以二硼化锆为主要成分的。二硼化锆是六方晶系C32型结构的准金属结构化合物。

二硼化锆具有极高的熔点、强度、硬度和电导率，且电导率温度系数为正，具有低的热膨胀系数，好的化学稳定性、捕集中子、阻燃、耐热、耐腐蚀和轻质等特殊性质，应用也日益广泛（表4-7）。

表 4-7 二硼化锆基本物理性质

晶型	六方	弹性模量 E/GPa	343.0
密度/(g/cm^3)	5.8	抗压强度/MPa	1555.3
熔点/℃	3040	洛氏硬度(HRA)	88～91
热膨胀系数 α/($\times10^{-6}$/K)	6.88	抗弯强度/MPa	460
热导率(20℃)/[W/(m·K)]	24.3	抗氧化性(1200℃空气中增重)/(mg/cm^2)	4(50h)
电导率/$\times10^{-5}\Omega\cdot$cm	16.6		6(100h)
显微硬度/GPa	22.1		15(200h)

二硼化锆耐熔融金属腐蚀性较好，此性质使其能用于铝电解、铁水连续测温用保护套管。但在酸性介质中耐腐蚀性一般，见表 4-8 所列。

表 4-8 二硼化锆耐酸腐蚀性

HCl		HNO_3		H_2SO_4		H_3PO_4		H_2CO_3		HF
35%	16%	65%	30%	98%	25%	d:1.7	1:4	饱和	1:3	浓
91/6	93/7	12/1	24/4	51/5	63/4	63/4	89/3	55/5	38/2	-/25

注：分子表示室温时与酸作用 24h 所得不溶性残渣，分母表示煮沸 2h 所得不溶性残渣。

2. 二硼化锆的应用

二硼化锆主要用作复合陶瓷，由于它的熔点高、耐熔融金属腐蚀性好，所以在熔融金属测温用热电偶保护套管和冶金坩埚中有着重要的应用。也有部分应用于蒸发舟行业。另外，在耐磨耐腐蚀抗氧化涂层、热中子堆核燃料的控制材料、包裹材料、耐火材料添加剂方面也有应用。目前二硼化锆全球产量约在 30～40t。

3. 二硼化锆的合成工艺

二硼化锆制备同二硼化钛很相似，主要有以下几种合成方法：一是直接合成法，使用锆粉和高纯硼粉，合成二硼化钛：$Zr+2B \xlongequal{} ZrB_2$，该法成本高，只在实验室有应用。二是碳热还原法：使用活性炭在高温下作为还原剂，使用氧化硼或碳化硼作为硼源，钛源采用二氧化钛；三是金属热还原法，即自蔓延高温合成（SHS）工艺或叫作燃烧合成（CS）工艺，使用铝粉或镁粉作为还原剂，利用反应生产的高温使反应在引发后可以自动进行，无需外加热源即可完成反应。

二硼化锆生产主要采用碳热还原法，采用碳化硼作硼源。由于二硼化锆的反应温度较高，所以采用碳化硼作硼源，使之在高温下原料的挥发度减少，有利于配料的精确性。

该法得到的二硼化锆粒度较大，需要进一步的磨细，以适合客户的要求。

三、硼化钙

分子式 CaB_6，相对分子质量 104.94。

性质为黑色固体，硬度9。相对密度2.33。在空气中高温是稳定的。不溶于盐酸、氢氟酸、稀硫酸。不与水反应，能被氯、硝酸、过氧化氢等强氧化剂所侵蚀，与碱反应很慢。

特性与用途：碱土金属硼化物如六硼化钙具有高熔点、高强度和化学稳定性高的特点，其中许多还具有特殊的功能性，如：低的电子功函数、比电阻恒定、在一定温度范围内热膨胀值为零、不同类型的磁序以及高的中子吸收系数等。这些优越性能决定其在现代技术的各种器件组元中有广泛的应用前景，许多国家相继开展了对该类材料的研究。

CaB_6 作为一种新型的半导体硼化物，也称为硼化物陶瓷，粉末体分析了 CaB_6 的电子结构，测量了单晶体的显微硬度。进入20世纪90年代，就开始将 CaB_6 应用于MgO-C砖中，人们对添加 CaB_6 对MgO-C砖性能的影响进行了大量的研究。CaB_6 添加金属Al或Al-Mg粉末后明显地增加高温断裂模量而没有降低耐热冲击性，且耐腐蚀性能也提高。近几年来，日本在单晶体制备及应用上进展迅速，已成功采用高频感应加热区熔法制备 CaB_6 单晶，克服了熔剂法制备 CaB_6 的尺寸限制。同时，在高频感应加热区熔法制备 LaB_6 中，稍添加 CaB_6 来增加B含量，发现供料棒中 CaB_6 达6%（质量）时，熔化区就达到合适的成分，可得到无杂质的单晶。最近日本又加强了对 CaB_6 陶瓷理论上的研究，报道了 CaB_6 的铁磁性、晶格畸变及GW准粒子的能带结构。

CaB_6 的用途：冶金工业中的脱氧剂。铜合金中普遍应用的脱氧剂是磷。用磷作为铜合金的脱氧剂，其脱氧速度快，脱氧效果好，但磷有毒，且微量的残余磷将强烈降低铜合金的电导率，不适合电工器材用的高电导率的铜材要求。在20世纪70年代开始对 CaB_6 脱氧性能进行了研究，发现 CaB_6 能够除去Cu中的氧，而微量的B残留在Cu中，可以提高材料强度而不降低其导电性。国内的研究也发现该材料具有良好的脱氧效果，是一种很有发展前景的脱氧剂。

抗氧化及抗腐蚀材料的添加剂：CaB_6 加入到耐火材料中，高温下可以产生硼酸盐结构而起到致密化的作用，从而防止碳的氧化。当含硼材料和金属共同加入到含碳耐火材料中时，由于硼与金属的协调作用，不仅提高了含碳材料的抗氧化性，而且也能改善抗侵蚀和高温强度。

美国、德国和瑞士也先后对 CaB_6 新材料进行了研究。美国于70年代就研究了 CaB_6 的粉末合成和热压烧结工艺。近年来美国研究了 CaB_6 烧结体的高温氧化性能及在低密度自由电子气中的高温弱铁磁性。德国对 CaB_6 的研究比较注重其实用性，主要集中在 CaB_6 在脱氧和抗氧化方面的应用。瑞士研究了 CaB_6 的电子传送、热电性、^{11}B 的核磁共振、点缺陷及铁磁性和 CaB_6 的低温热电性，它对核工业中的应用有重要意义。

近几年，我国鞍山热能研究院曾研究过 CaB_6 用作铜的脱氧剂，洛阳耐火材料研究院的叶方保等研究了含硼添加剂提高含碳耐火材料的抗氧化性的基本原理。山

东大学材料科学与工程学院的实验室也从事硼化物材料的研究，已经能够制备 CaB_6 粉末和多晶体材料。辽宁省化工研究院采用碳化硼工艺对 CaB_6 合成工艺和中科院金属研究所合作，制备了批量产品。其技术是在泰丰新素材（大连）有限公司实行了产业化，并对 CaB_6 在防中子方面在中国科学院原子能研究所进行了应用试验，取得应用效果。

粉末工艺合成方法如下所述。

① 三氧化二硼和碳化钙的混合物高温反应制得。粗品用稀酸处理，再用热水洗涤精制。

② 由偏硼酸钙和钙在减压下高温反应制得。粗品用稀酸处理，再用热水洗涤精制。

③ 由氯化钙或氟化钙和元素硼高温反应制得。粗品用稀酸处理，再用热水洗涤精制。

④ 在高温 1400～1600℃用含碳物质煅烧还原硼酸钙，然后将烧结块浸取制得。

⑤ 将金属铝、三氧化二硼和氧化钙按一定比例装入坩埚加热，反应后打碎，用盐酸浸几次，除渣制得。

⑥ 800℃用铝化钙（CaAl）还原三氧化二硼制得。

⑦ 将金属钙和元素硼混合加热制得。

⑧ 将氧化钙、三氧化二硼、碱金属或碱土金属之氟化物溶液进行电解制得。

⑨ 将氧化钙、氧化硼和氯化钙的混合物进行电解制得。

六硼化钙用于耐火材料、电子工业、炼铜工业及中子防护材料。

而 CaB_6 单晶体的制备可采用区熔法，区熔法适合制备大块难熔的晶体，加热方法通常有射频、感应及电弧等，感应加热区熔不需用坩埚，无污染问题。

也可用熔剂法，熔剂法也是制备 CaB_6 单晶的基本方法。

CaB_6 多晶体的制备如下所述。

可采用无压烧结，将适量的 CaB_6 粉末与黏结剂混合均匀，在液压机上用单轴压力压制成圆柱状坯料，置于烧结炉中在一定的温度下进行无压烧结。此工艺相对热压烧结来说较为简单，但是由于 CaB_6 的成型能力差，冷压时不易成型，烧结的 CaB_6 多晶体致密度和强度都很低。因此模具的设计、冷压工艺的确定、黏结剂和烧结助剂的选择对于提高 CaB_6 无压烧结性能有重要的意义。

也可采用热压烧结，六硼化钙在高温下具有高的化学活性和低的塑料性，使其致密化过程有着很大的工艺难度。Dutta 对 CaB_6 热压烧结的研究认为：1600℃左右 41.4MPa 压力下，就可以获得 CaB_6。

四、硼化镁

1. 特性与用途

分子式 MgB_2，相对分子质量 45.96。

结构属于六晶系，在两个硼原子之间有一个镁原子层：在20%（掺有量）铜元素的二硼化镁具有超导性，其超导转变起始温度为49K，零电阻温度为45.6K，是目前二硼化镁新型超导体中临界温度最高的。二硼化镁超导性能好，具有类似金属光泽和正常状态下的电导率。

在硼元素和镁元素存在下，高温高压法合成。

二硼化镁（MgB_2）是迄今为止临界温度最高的金属化合物超导体，其超导转变温度为39K，即零下234℃二硼化镁作为具有超导性的新材料，为研究新一代具有简单结构的高温半导体开辟了新途径。

二硼化镁晶体属于六方晶系，由硼和镁组成，早在1950年已经被科学家们发现。最近，日本发现二硼化镁具有超导电性，在制作了165个样品之后惊喜地发现二硼化镁具有超导电性，其超导转变温度高达39K。

硼化镁的特性数据见表4-9所列。

表4-9 硼化镁的特性数据

硼化物相位的表示	化学组成		分式子	最佳合成温度/℃	颜色	分解温度/℃	密度/(g/m³)	化学性质
	B	Mg						
—	44～47	49～52.6	MgB_2	800	黑	1050	2.48～2.67	分解于水和酸中，放出氢化硼
A	69～73	23～27	MgB_6	1100	深褐	1200	2.45	水和酸均不能溶
B	76～77	19～20	MgB_6	1100	深褐	1200	2.47	水和酸均不能溶
B	82～83.5	13～15	MgB_{12}	1200～1400	深褐	1700	2.44	水和酸均不能溶

2. 二硼化镁超导电性

2001年1月，日本青山学院秋光纯教授宣布，他的研究小组发现金属间化合物二硼化镁具有超导电性，超导转变温度高达39K。消息传来，全世界凝聚态物理学界为之兴奋。二硼化镁结构简单，易于制作和加工，有着广阔的应用前景。

3. 二硼化镁超导体的特性

二硼化镁（MgB_2）的结构属于六方晶系，在两个硼原子层之间有一个镁原子层。研究表明，二硼化镁的超导电性源于硼原子层。科学家们采用“掺杂”的方法，在MgB_2的基础上寻找具有更高临界温度的超导体。通常有两种掺杂的方法：一种是电子掺杂，即用Be，C，N，O等元素部分替代MgB_2中的B元素，目前为止尚未发现电子掺杂具有提高临界温度的作用；另一种是空穴掺杂，$Mg_{1-x}M_xB_2$，M＝Al，Be，Ca，Cu，Li，Na，Zn，即用Al，Be，Ca，Cu，Li，Na，Zn等元素部分替代Mg元素。我国科学家发现掺有20%铜元素的二硼化镁（$Mg_{0.8}Cu_{0.2}B_2$）具有超导电性，其超导转变起始温度为49K，零电阻温度为45.6K，是目前二硼化镁新型超导体中临界温度最高的。$Mg_{0.8}Cu_{0.2}B_2$主要是MgB_2和Cu_2Mg的混合物，其晶体结构仍然是六方晶体系，与MgB_2相比六方晶格在a轴和c轴方向都略有缩短。对于传统的合金超导体，非磁性杂质常常具有提高临界温度的作用。我国

科学家的发现表明，非磁性杂质 Cu_2Mg 在提高二硼化镁超导体临界温度方面的作用显著。另外，美国科学家根据 BCS 理论估算出二硼化镁新型超导体的临界温度可达 70K。

热力学参量的测量表明，二硼化镁是典型的第Ⅱ类超导体，其下临界磁场为 300Oe，上临界磁场为 12.5×10^4 Oe。第Ⅱ类超导体内部充满了量子化的磁通，除非以某种方式将磁通钉扎，否则当超导电流流动时会产生能量损耗。

不同研究小组的高压实验结果表明，二硼化镁的临界温度随压力的增加而减小。理论计算结果也证明了这一点。

各国的研究小组采用各种先进手段，如扫描隧道光谱、高分辨率光电子谱等，测量了不同温度下的能隙值，结果大致与 BCS 理论相符。

二硼化镁超导体的发现提出了两个问题。一是关于其超导机制的，即二硼化镁是以声子为媒介的 BCS 超导体，还是更奇特的其他类型的超导体。这个问题在某种意义上讲已经有了答案，硼同位素效应的实验结果表明，二硼化镁是以声子为媒介的 BCS 超导体，其超导电性源于硼原子的声子谱。能带结构的理论计算证实了这一点。还有许多其他的实验结果也支持这个结论，例如，临界湿度随压力增加而减小的实验结果表明，声子贡献起主导作用；用各种不同方法测量了低温下的能隙值，结果基本与 BCS 理论相一致。二对实际应用来说至关重要的问题，即当存在外磁场时，二硼化镁是否能承载很大的超导电流。对于氧化物高温超导体，尽管其临界温度很高，但是由于多晶样品中跨晶界弱连接的缘故，限制了其承载超导电流的能力。与此相对照，对多晶二硼化镁超导体详细的实验结果表明，在二硼化镁中超导电流密度较高，晶界对超导电流是“透明的”，即超导电流不受晶界连通性的限制。然而，对二硼化镁超导体，超导电流密度随外磁场的增加迅速减小，这表明随着磁场的增加，磁通钉扎能变弱。因此，从实用观点讲，提高二硼化镁的磁通钉扎能力至关重要。

4. 发展前景

迄今为止，二硼化镁的超导转变温度是简单金属间化合物中最高的。尽管在 20 世纪 60～70 年代，金属间化合物曾是许多“高温”超导材料的源泉，人们对金属硼化物的超导电性也进行了广泛而深入的研究，但是二硼化镁不在其中。因此，直至 1986 年发现氧化物高温超导体，人们一直不相信存在临界温度高于 30K 的化合物超导体。直到最近，大多数科学家还相信，在传统的 BCS 理论中不可能存在临界温度高于 30K 的稳定化合物。二硼化镁超导体的发现改变了这一状况，它迫使人们重新考虑在 BCS 理论的框架内是否存在更高临界温度的超导体。但是，二硼化镁究竟能在多大程度上改变今后超导研究的方向，还取决于它是否代表一类新的高温超导体。

目前，氧化物高温超导体的临界温度已达 160K 左右，是二硼化镁超导体的 4

倍。那么，是什么使科学家们对发现二硼化镁超导电性如此感兴趣呢？原因有三。①与氧化物高温超导体不同，二硼化镁是常规超导体，其超导机制可以用 BCS 理论解释。目前，二硼化镁是这类超导体中临界温度最高的。②构成氧化物高温超导体的化学元素昂贵，合成的超导材料脆性大，难以加工成线材，而硼元素和镁元素的价格低廉，并容易制成线材。美国依阿华大学的研究小组已合成出二硼化镁细线，其特点是高密度、低电阻率。③氧化物高温超导体是由氧元素和两种以上金属元素组成的复杂化合物，自发现以来，人们就放弃了在简单化合物中寻找具有较高临界温度超导体的想法，忽略了对金属间化合物的研究。二硼化镁超导体的发现，使冷落了近 30 年的简单化合物超导体研究升温。科学家们相信，具有更高临界温度的简单化合物超导体最终将会被发现。

（1）二硼化镁合成工艺　在合成粉末时，将光亮的镁块（纯度 99.9%）和粒度小于 100μm 的^{11}B 粉（纯度 99.5%）按化学式计量比混合，在氩气氛下封入 Ta 管中。在合成线缆时，将硼纤维切成几厘米长的小段，直径为 100μm 或 141μm，在氩分压下和过量镁一并放入 Ta 管中。硼纤维中含有直径约 15μm、每隔几厘米断开的硼化钨芯。

在 950℃，将硼粉和硼纤维暴露在镁蒸气下，反应足够长的时间，可以合成出低电阻率、高纯度的硼化镁粉和致密的硼化镁线缆。比较了直径分别为 100μm 和 141μm 的纤维的试验结果。将直径为 100μm 的硼纤维在炉中预热至 950℃，15min 后硼化镁相开始迅速形成，1h 后约合成了 50%。在纤维中，沿硼化钨芯或空隙、裂纹的扩散是镁重要的传输方式。由于生成了硼化镁，纤维直径由 141μm 增大至 190μm。据早期文献报道，这种线缆的标准态电阻率约为 0.4μΩ/cm，超导临界电流密度约为 20000A/cm^2，是导电性极好的材料。

（2）二硼化镁的应用　二硼化镁（MgB_2）——是迄今为止临界温度最高的金属化合物超导体，其超导转变温度为 39K，即零下 234℃。二硼化镁超导电性的发现，刷新了 27 年来金属超导体的纪录，是目前金属化合物超导体的最高临界温度。二硼化镁作为具有超导电性的新材料，为研究新一代具有简单结构的高温半导体开辟了新途径，并且将成为电子材料领域冉冉升起的一颗新星。

2003 年 3 月份以来，在世界各国的科学期刊上，有关二硼化镁超导电性研究的论文数量大幅度增加，一些科学家在论文中提出自己的见解，认为二硼化镁的临界转变温度还能够进一步提高。我国物理学界也密切关注目前世界上兴起的这股二硼化镁研究热，中国科学院物理所靳常青研究员领导的研究小组，采用高温高压方法，仅用大约一个月时间就合成了一种高密度的二硼化镁超导体样品，在短时间内接近了国际水平。这种块状超导体样品结晶状态好，晶粒均匀，纯度很高，导电性好，具有类似金属的光泽和正常状态下的电导率，超导转变温度达到 39K。

两种镁的金属硼化物，一种是被酸分解后能生成氢化硼，而另一种则是不溶解

且在经过长时间专门化学处理也很难被分解，后一种硼化镁正像前面提到的一样，是用热镁方法得到的非晶形硼中的基本混合物之一。

硼化镁作为获取氢化硼的原料，约翰斯、泰洛尔等一道把这种硼化物分子式列为 Mg_3B_2，用金属镁还原 B_2O_3 来生成 Mg_3B_2。

经进行专门研究证明，在由元素合成条件下只能生成组成为 Mg_3B_2 的硼化物。这样一来对于硼化镁化学式 Mg_3B_2 近年来已被人们公认。在研究水解硼化镁的产物的基础上总结出硼化物可以以组成 Mg_3B_2。与此同时又发现 3 种硼化镁，它们都不会在水和酸的作用下分解。

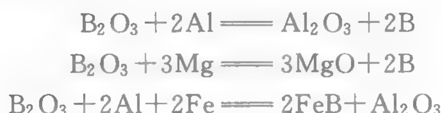
五、其他金属硼化物

1. 硼化铁（俗名硼铁）

分子式 FeB，相对分子质量 66.66。

(1) 特性　硼化铁为灰白色斜方晶体。含硼 12%～18%时，其熔化温度 1350～1550℃，相对密度 5.8～6.5。硼与铁可组成硼化三铁（Fe_3B）、硼化二铁（Fe_2B）和硼化铁（FeB）等硼铁化合物。

(2) 合成工艺方法　硼化铁的生产方法一般有两种，即铝热法和电热法。铝热法生产硼铁的基本原理是该法是用铝作为还原剂，将三氧化二硼中的硼还原出来，同铁（在助熔剂存在下）高温加热反应而生成硼化铁。其反应方程式如下：



$$B_2O_3+2Al = Al_2O_3+2B$$
$$B_2O_3+3Mg = 3MgO+2B$$
$$B_2O_3+2Al+2Fe = 2FeB+Al_2O_3$$

2. 硼化钨

分子式分别为 W_2B，WB，WB_2，W_2B_5；相对分子质量分别为 378.49，194.85，205.47，421.74。

(1) 特性　W_2B 为黑色耐火粉末，密度 16.0g/cm^3，WB 为黑色粉末，密度 15.2g/cm^3，熔点 2665℃。WB_2 为黑色固体，密度 10.77g/cm^3，熔点 2900℃。W_2B_5 耐火，固体密度 11.0g/cm^3，熔点 2365℃，均不溶于水，溶于王水和浓酸。有金属导电性，化学惰性、室温下不被氧化，可和单质 F_2 强烈反应，和碳一起加热生成碳化物。

(2) 用途　用作耐火材料、粗细陶瓷原料。

(3) 合成工艺方法　在真空中将 WO_3、石墨和碳化硼混合加热制备 W_2B_5，其余钨硼化物可按化学配比由 W 和 B 加热制备。

3. 五硼化二钨

分子式 W_2B_5。

(1) 特性　为耐火固体，密度为 11.0g/m^3，熔点 2365℃，不溶于水，溶于王水和浓酸。有金属导电性，化学惰性，室温下不被氧化，可和单质 F_2 剧烈反应，和碳一起加热生成碳化物。

(2) 用途　用作耐火材料的生产。

(3) 合成工艺方法　可在真空下将 WO_3、石墨和碳化硼混合加热制备五硼化二钨（W_2B_5）。其余形式的硼化钨按化学计量配比将金属 W 和元素硼（B）混合加热制备。

4. 硼化铀

分子式 UB_x，相对分子质量 248.84。

有多种硼和铀的化合物 UB_x，其中 x 可等于 2、4、12。

(1) 特性　UB_2 为六方晶系晶体，熔点 2300℃，它们都能形成组成在一定范围内的非计量化合物。具有大熔点、高硬度的特性。化学性质稳定。

(2) 合成工艺方法　由硼和铀直接反应制取，它们都能形成组成在一定范围内的非计量化合物。

5. 二硼化铌

分子式 NbB_2，相对分子质量 114.528。

(1) 特性　二硼化铌为灰色六方结晶。相对密度 7.00，晶格常数 a = 0.310nm，c=0.330nm，熔点 3000℃，硬度 2600kg/mm^2。

(2) 用途　用作精细陶瓷原料。

(3) 合成工艺方法　将元素硼和元素铌按比例混合后，再分两段加热合成制得二硼化铌。

产品规格见表 4-10 所列。

表 4-10　二硼化铌产品规格

指标名称	参考规格	指标名称	参考规格
硼(B)/%	18～20	氮(N)/%	<0.5
碳(C)/%	<0.5	氧(O)/%	<0.7

6. 二硼化钒

分子式 VB_2，相对分子质量 72.5640。

(1) 特性　二硼化钒为灰色立方结晶。晶格常数 a = 0.2998nm，c = 0.2060nm，相对密度 5.100，熔点 2450℃，硬度 2800kg/mm^2，不溶于水。

(2) 用途　用作精细陶瓷原料粉，用于生产耐磨及半导体薄膜。

合成工艺方法：将元素硼和元素铌按比例混合后，加压成型，在加热炉中加热制得。产品规格见表 4-11 所列。

表 4-11 二硼化钒产品规格

指标名称	参考规格	指标名称	参考规格
硼(B)/%	29～31	氧(O)/%	<0.7
碳(C)/%	<0.5	平均粒径/μm	3～5
氮(N)/%	<0.5	二硼化钒(VB_2)/%	99.5

7. 硼化钼

分子式 Mo_2B，相对分子质量 202.691。

(1) 特性　硼化钼为黄灰色四方结晶，晶格常数 a=3.150nm，c=16.97nm，相对密度 9.26，熔点 2280℃，显微硬度 23500kg/mm²。有多种硼化钼形式：MoB、MoB_2、Mo_2B_2、Mo_2B_5。

(2) 用途　作电子用钨、钼、钽合金的添加剂。也可用于制造耐磨薄膜和半导体薄膜喷涂材料。

(3) 合成工艺方法　还原法。氧化硼和氧化钼在碳存在下，于高温还原制得，也可用元素硼和钼直接加热制得。

硼化钼产品规格见表 4-12 所列。

表 4-12 硼化钼产品规格

指标名称	参考规格	指标名称	参考规格
硼(B)/%	10～10.4	氧(O)/%	<0.7
碳(C)/%	<0.5	平均粒径/μm	3～6
氮(N)/%	<0.5	二硼化钒(VB_2)/%	99.5

8. 含硼生铁

(1) 物理化学性质　黑灰色固体，密度（7.22g/cm³，320℃），热导率 62.76W/(m·℃)，比热容 0.502kJ/(kg·℃)。生产方法：由硼铁原矿经选矿得到的铁精矿（含 TFe 50%，B_2O_3 6.0%，SiO_2 6.17%，MgO 13.92%）经造块进入高温炉炼制后得到块状品，经处理后，成为含硼生铁。

(2) 产品质量指标　除铁为主要成分外，含 B 0.2%，Si 2.0%～2.5%，S<0.15%。

(3) 用途：用作内燃机缸套，粉碎（球磨机）钢铸球，也可作硼铁合金的代用品。

(4) 消耗定额（t/t 产品）　氧化钛（TiO_2）1.1，氧化硼（B_2O_3）1.2 或碳化硼（B_4C）3.5，碳素（C）0.9。

(5) 产品规格（企业标准）　硼化钛含量（TiO_2）≥98%。

用于冶金工业难熔金属制件的表面喷涂，还用于喷镀装置的喷嘴以及制造热核反应堆调节杆的原材料。

9. 硼化铁

俗名：硼铁，分子式 FeB，相对分子质量 66.66。

(1) 特性 硼化铁为灰白色斜方晶体。含硼 12%～18% 时，其熔点温度 1350～1550℃，相对密度 5.8～6.5。硼与铁可组成硼化三铁（Fe_3B）、硼化二铁（Fe_2B）和硼化铁（FeB）等硼铁化合物。

(2) 合成工艺 硼化铁的生产方法一般有两种，即铝热法和电热法。现介绍铝热法生产硼铁。

(3) 基本原理 该法是用铝作为还原剂，将三氧化二硼中的硼还原出来，与铁（在助熔剂存在下）高温加热反应而生成硼化铁。

其反应方程式如下：



$$B_2O_3+2Al = Al_2O_3+2B$$



$$B_2O_3+3Mg = 3MgO+2B$$



$$B_2O_3+2Al+2Fe = 2FeB+Al_2O_3$$

(4) 工艺过程 将硼酐、铝镁粉、铁磷、铁矿、氯酸钾、石灰及铝粉各种原料准备好，同易燃物彼此隔开。分别放料入料斗中，最后放入冶炼炉中。也有采用连续烧料工艺法的，即将几个料斗上下连接起来，混料工作可以一次完成。

冶炼炉是由炉底、炉筒、炉罩组成。炉底设在能移动的小车上，其上边铺一层镁砂和镁砖、除合金部分外，渣仍可继续使用。炉筒设有出渣口，冶炼前用木棍和黄泥堵好。

炉料装好后，用氯酸钾、铝镁合金粉混合物做点火剂，用上部点火法点火冶炼。采用通电或其他引火物使点火剂燃烧，反应迅速激烈地进行，时间 2～3min。在 1700～1800℃高温下进行冶炼，反应完成后立即拔出堵在渣口的木棒放渣。2h 后将炉筒脱出，加速合金的冷却。冶炼过程中常出现的不正常现象是渣铁分离不好和喷炉。原因是由于炉料粒度大和混合不均以及有水分存在而引起的。反应静置时间短，使渣铁分离不好。

合金冷却后，破碎成块状，其质量不大于 10kg，粒度在 10mm 以上。清除掉其内部和表面显著非金属杂质、如渣和耐火砖等，然后包装。

(5) 用途 普通钢、合金钢及特种钢炼制作钢渣抗粉化剂，提高钢水质量及不至于造成钢渣粉化和尘埃飞扬，改善操作环境。

10. 硼纤维

俗名：硼强力纤维。

(1) 物理化学性质 硼纤维是一种耐高温的无机纤维，由于低密度硼的影响，这种特种纤维具有罕见的低比率（硬度/质量），比铜硬，质量轻，比铝轻 25%，在高温下能保持其强度，熔点高，具有较玻璃纤维大 10 倍的刚性。

(2) 生产方法 一般采用气相化学沉积法制造硼纤维，可分属于三氯化硼氢气

还原法和硼氢化物（如乙硼烷）高温裂解法。按制取装置不同，又可分属于射频加热法和水银电极法。

（3）基本原理

① 射频加热法　本法特点是采用射频技术作为加热手段，与直流电阻加热工艺不同。由于高频电场为空间分布，从而避免了汞害问题，同时通过场强分布，保证了沉积过程中纤维温度分布不均，有利于提高纤维质量。

② 水银电极法　采用直流电阻加热（通过水银电极）。其沉积线分为水平式或立式。

（4）纤维复合材料

美国现有两家生产厂（AVCO 和 CTY），另外还有法国巴黎的一家公司也有少量生产。美国的两家公司在 20 世纪 80 年代产量已达到 10 万磅。硼纤维的主要用途是在要求苛刻的专用飞机 F14 和 F15 机尾水平稳定的部分。如金属钛材料其质量为 950 磅，而用硼纤维只有 776 磅，减少近 200 磅。因而赋予飞机更高的性能，使之更加便于操作。B1 轰炸机采用硼纤维作载重主横梁和水平稳定器的增强材料。硼纤维也在波音飞机上作飞机机翼的副翼（用硼/环氧复合材料）。硼/钴复合材料在宇航技术中作为管形桁架构件以及增强航天飞机轨道飞行的结构。

国外，硼纤维材料渗透到体育用品，如高尔夫球棒、网球球拍。其他如越野雪橇利用硼纤维对其独特的强度和刚性加以改进。

硼纤维在机械工业中的用途是利用硼的硬度制造各种钻头。利用其模量高热膨胀性低的性能制造超速离心设备、超导发动机及其他高速、高受力旋转的机械设备等。

硼纤维生产工艺一般是用金属钨、三氯化硼和氢气作原料的气相沉积法。目前，国外价格已由 200 美元/磅降到 150 美元/磅。

第五章 医药、玻璃、搪（陶）瓷、玻璃纤维用硼酸

一、发展简史

1702 年 Willian Homberg 首次用硼砂与硫酸铁加热反应制成硼酸。这一被 Willian Homberg 称为“止痛盐”（其实既不能止痛也不是什么盐）的实验在 18 世纪引发了许多实验来证实硼砂的化学组成。

1777 年在意大利托期康（Tuscany）发现了天然硼酸。

新中国的硼矿加工工业起源于 1956 年，是利用风城硼矿。该硼矿是 1943 年日本人佐藤金山发现的，但当时未开采利用。

二、特征与用途

硼酸有 3 种组成。

原硼酸：H_3BO_3 或 $B_2O_3 \cdot 3H_2O$。

焦硼酸：也即四硼酸 $H_2B_4O_7$ 或 $2B_2O_3 \cdot H_2O$。

偏硼酸：在 170℃使正硼酸 H_3BO_3 脱水就得到偏硼酸 HBO_2，在 140℃脱水就得到四硼酸即焦硼酸。

最后，在大约 800℃脱水，就得到硼酐，B_2O_3 为液态，经冷却后得到一种玻璃质的硬物体，非常硬，能刻划玻璃。

硼酸（正硼酸）H_3BO_3（或 $B_2O_3 \cdot 3H_2O$）可在溶液中成白色晶体而析出（其密度为 1.48～1.49g/cm^3）。当加热时它会逐渐失水而转变（在 70～110℃时）成偏硼酸 HBO_2（或 $B_2O_3 \cdot H_2O$）。偏硼酸有 3 种晶型，其熔点分别为 176℃、201℃及 236℃。当将它进一步加热时可转变为硼酸酐 B_2O_3。硼酸的饱和水溶液在 0℃时含有 2.6%、在 21℃时含有 4.9%、在 0℃时含有 27.6% H_3BO_3。在其水溶液沸腾时硼酸会与水蒸气一同挥发。H_3B_3 的电离常数为：$K_1=5.84\times10^{-10}$（20℃），另一数据为 $K_1=7.3\times10^{-10}$（20℃），$K_2=1.8\times10^{-13}$（20℃），$K_3=1.6\times10^{-14}$（20℃）。H_3BO_3 易被无机酸由其盐类中置换出来，甚至用 H_2CO_3 及

H_2S之类的弱酸也行。不久前的研究证实，硼酸盐离子在水溶液中系以$B(OH)_4$的形式存在。

四硼酸$H_2B_4O_7$是较强的酸，其$K_1=2\times10^{-4}$（20℃）、$K_2=2\times10^{-6}$（25℃）（按另一资料）K_2^{25}约为10^{-9}（25℃）。

硼酸是制造各种硼化物的重要原料，如制造元素硼、氮化硼、碳化硼、硼纤维、硼烷、氟硼化物、硼酸锌等。这种硼化物广泛用于农业生产、尖端技术和研究部门中。硼酸具有一定的挥发性。

在搪瓷和陶瓷工业中，硼酸用来制备釉料，加有硼酸的釉料，可以增加搪瓷制品的光泽和坚牢性。

硼酸大量用于玻璃制造工业，特别是在光学玻璃、耐热玻璃、耐酸玻璃的制造方面。它可以改善玻璃制品的耐热性能和透明性能，提高玻璃的机械强度。

硼酸被用来制造无碱玻璃纤维，这种纤维用作建筑材料、绝缘材料，可用在空间技术和原子技术方面。硼酸具有防腐杀菌能力，可用于木材和防腐，在医药中用作杀菌剂、杀虫剂、农业上用作防腐剂。

硼酸在电化学生产中用作电镀液的添加剂，电解精炼镍的助剂；在橡胶工业中硼酸可用来延迟橡胶的硫化；在制皂工业、照相、耐火织物、人造宝石、染料制造、香料制造、有机合成、电器制造及化妆品生产中都要使用硼酸。

硼酸还用于高分子化合物：如用于合成苯酚甲醛树脂和硼酸橡胶等。

在农业上，硼酸可直接用作微量元素肥料，对多种作物均有增产效果，硼酸还可以作为农药使用，对某些作物如甜菜、亚麻等具有防病作用。

在冶金工业中，硼酸用来制造各种含硼合金。在钢中加入少量硼可以大大改善钢的性质，如当钢表面被硼饱和时，其表面就会变得很硬，而且具有优良的耐腐蚀性能，硼铁合金是代替硅钢作变压器铁芯的理想材料，钕铁硼则是迄今为止最优良的永磁材料。另外，铅、铜、镍的含硼合金含硼青铜等均有应用。

三、发展前景

美国的硼化物生产主要集中在3个公司，即硼酸盐公司（Borate Corp）、克尔麦基公司（Ke Me Chem. Corp.）及美国硼砂化学公司（U. S. Borax&Chem. Corp.）其中作为里奥-廷陶锌集团（Rio-Tinto-Eink-Borax Ltd.）的主要成员的美国硼砂化学公司，其生产能力占美国硼化物总生产能力的70%以上，其一半产品供出口，该公司在加州的保龙（Boron）城的号称世界上最大的硼酸生产装置于1981年投入8000万美元并于当年投产，其规模达到20万吨/年硼酸。该公司到21世纪初其硼酸产量达40万吨。

土耳其近几年在班德尔马建立起年产15万吨硼酸生产装置，2003年在埃梅特

城又建成了年产10万吨的硼酸装置。

国内含硼原料主要为硼镁石，还有尚待开发的占国内硼资源的58%的硼铁矿，有的单位正在着手开发。另外，还有青藏盐湖及其卤水为含硼的原料。我国硼酸生产所用含硼原料硼镁石，国内硼酸生产单位共有二十几家，其单厂生产能力最多为5t/a，其近年来由于硼矿资源匮乏，还引进土耳其等国的五水硼砂。目前国内产量10万吨/年左右。近年来每年进口达到十几万吨。

从国外发展趋势来看，国外已向大型化发展，我国单厂生产规模还嫌小，硼酸产品杂质还偏高。

四、合成工艺

1. 国外硼酸制造方法

各国硼矿资源特点不同，加工制取硼酸的工艺也各不相同，国外制取酸的方法，主要有以下几种。

（1）酸法　美国的资源为天然硼砂及斜方硼砂，俄罗斯的资源为硼镁矿（纤维硼酸镁石）和水方硼石，主要采用硫酸法制取硼酸。土耳其是硬硼钙石矿、硼钙矿。俄罗斯、罗马尼亚、德国、日本等国，还采用二氧化碳法分解硼矿，俄罗斯、保加利亚研究过磷酸分解法，但是除硫酸法外，这些方法都未实现工业化生产。

（2）氨法　法国、意大利采用氨法进行加工硬硼钙石制取硼酸的中间实验。所用分解剂为NH_4HCO_3或NH_3及CO_2的热溶液，生成的硼酸铵再经加热分解而制得硼酸，NH_3可循环使用。

（3）其他方法　为了克服硫酸法对设备的腐蚀，日本改用硫酸盐（或亚硫酸盐）分解硼矿制取硼酸，并发表了专利。

美国和俄罗斯对有机溶剂萃取法和浮选法（借助于浮选剂的作用将副产品和H_3BO_3分离）进行了研究。罗马尼亚研究过离子交换法。这几种方法的共同特点，都是对酸解硼矿所得到的中间产物，再用不同的分离方法提取硼酸。

总之，国外制造硼酸的方法，除根据资源特点保持传统的硼砂硫酸酸化加工法外，很注意新工艺的开发研究。同时也加强对新硼矿资源的普查、勘探，从事硼矿结晶的化学研究，注意低品位硼矿的加工利用。在单元设备上，采用盘式过滤、真空结晶、自动离心分离、喷雾干燥和沸腾干燥等新设备强化生产。

生产规模也趋于大型化，如土耳其就建成了欧洲最大的年产10万吨硼酸的生产装置，美国号称世界最大的年产20万吨硼酸装置于1981年投入生产。

2. 国内硼酸制造方法

经过50年的工艺变革，利用硼矿直接或间接的工业化生产方法已有4种。

（1）硼砂硫酸中和法即所谓的二步法　先用碱法或碳碱法加工硼镁矿制得硼

砂，再用硫酸中和硼砂溶液，经结晶、分离，而得硼酸。母液中和硫酸钠作为副产品。目前国内不少厂采用此法。目前二步法还有以硼砂为含硼原料用硝酸作转化剂生产硼酸，其副产硝酸钠。

（2）碳氨法制取硼酸　用碳酸法分解硼镁矿进行生产：以硼酸二氢铵为主的硼酸铵，经加热脱氨而得硼酸；分解脱出的氨经吸收碳化，在流程中循环使用。

（3）硫酸法制取硼酸　用硫酸直接分解硼矿粉制取硼酸。母液中副产晶体硼镁肥。或者将其中的硫酸镁加工成轻质碳酸镁。

（4）多硼酸钠法　在工艺上有高浓度 CO_2 多硼酸钠法和低浓度 CO_2 多硼酸钠法。

3. 硼酸的生产方法

硫酸的生产方法随原料的品种而异，其加工方法除酸解（硫酸、盐酸、硝酸）矿石外，还有硫酸硼砂法、碳氨法、多硼酸钠法、电解电渗析法、溶剂萃取法、蒸汽交换法、浮选法等。

世界上能供制取硼酸硼矿资源主要有斜方硼砂矿、硬硼钙石矿和硼镁矿。

（1）硫酸法加工斜方硼砂矿　斜方硼砂矿主要成分是 $Na_2O \cdot 2B_2O_3 \cdot 4H_2O$。将矿石破碎到一定粒度，用热母液和硫酸进行酸解，发生下列反应，生成副产硫酸钠。



$$Na_2O \cdot 2B_2O_3 \cdot 4H_2O + H_2SO_4 + H_2O \longrightarrow H_3BO_3 + Na_2SO_4$$

（2）硫酸法加工硬硼钙石矿　硬硼钙石矿主要成分为 $2CaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 5H_2O$。将矿石碾磨成微细末，与稀释的母液和硫酸在约90℃下反应，反应式如下：



$$2CaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 5H_2O + H_2SO_4 + H_2O \longrightarrow H_3BO_3 + CaSO_4 \downarrow$$

（3）硫酸法加工硼镁矿　硼镁矿主要成分是 $2MgO \cdot B_2O_3 \cdot H_2O$。

用硫酸分解硼镁矿粉生成硼酸，副产硫酸镁，反应式如下：



$$2MgO \cdot B_2O_3 \cdot H_2O + H_2SO_4 \longrightarrow H_3BO_3 + MgSO_4$$

硫酸法加工硼镁矿的优点是矿石不经焙烧，粉碎后可直接使用，工艺技术成熟，流程简单。缺点是需要大量的硫酸为原料，设备腐蚀严重。3种矿石对比，硼镁矿加工难度最大，对其品位要求较高，母液尚无可靠的利用途径，因而已经被淘汰。

（4）盐酸法加工硼镁矿　将矿粉用母液和水调配至适当浓度后，用盐酸酸解，生成含有硼酸和氯化镁的溶液。由于硼酸在氯化镁溶液中溶解度较小，故将溶液冷却，使温度降低至0～5℃，析出硼酸结晶，经离心分离、干燥即得成品。所得氯化镁母液可供综合利用。

此法的优点是矿石可以不经焙烧，粉碎后直接分解，分解率较高；工艺流程简单；原料盐酸来源丰富。缺点是矿石品位要求高，设备腐蚀严重，母液尚无合理利用途径，排污困难。所以工业生产中很少采用。

（5）碳氨法加工硼镁矿　用碳酸氢铵分解经过焙烧的硼镁矿生成硼酸铵。硼酸铵受热逸出氨，最终生成硼酸。氨水碳化生成碳酸氢铵循环使用。

碳氨法的优点是不消耗酸，氨在反应中作为二氧化碳载体，理论上不消耗，可循环使用。对设备的腐蚀比酸法小。缺点是流程较复杂，能耗大。

（6）多硼酸钠法　将硼镁矿焙烧粉碎成一定细度，按照低于理论量的配比与纯碱溶液配成适当液固比的料浆，在一定温度、压力下进行碳酸化，得到多硼酸钠溶液，加入硫酸中和，经冷却、分离、干燥而得硼酸，母液蒸浓，趁热提取分离副产品硫酸钠。

多硼酸钠法的优点是对硼镁矿粉进行碳解，从而耗酸量比酸法节约50%以上；在碳解过程中加入一定量碱，可控制Mg^{2+}、Ca^{2+}等离子转入液相，为分离过程创造良好的条件。

（7）磷酸法　工业硼砂与磷酸反应生成硼酸，副产六偏磷酸钠。

（8）硝酸法　工业硼砂与硝酸反应生成硼酸，副产硝酸钠。

第六章　机械工业渗硼剂、电镀、阻燃及多种用途的金属硼酸盐

第一节　钠、铵、硼酸盐系列

一、发展简史

古代，中国医药用天然硼砂制“冰硼散”；公元 300 年，埃及人制造硼釉及硬玻璃；800 年，冶金、化学方面应用硼砂已有文字记载；900 年，杰宾印汗称硼砂为 baurach；1556 年，人们把硼砂用作助熔剂；1563 年，中国西藏已有正式手工作坊加工天然硼砂。

1741 年，J. H. Port 揭示硼砂在酒精灯上燃烧呈绿色焰；1747 年，Baron 揭示硼砂是一个碱性化合物，是盐。

几百万年以前白色的矿物盐晶体　　硼砂在远古的湖床上形成了。很多硼砂矿都是经过沧海桑田变迁由湖底迁移到海拔之上的（例如安第斯和喜马拉雅），古代文明传说中古埃及人用硼砂来保存木乃伊，古罗马人用硼砂来生产玻璃，但按照最早的文字记载（包括圣经），硼砂可能指的其他硼矿物。8 世纪被证实最早开始使用硼砂的是阿拉伯人，他们用硼砂作为溶剂来冶炼金银。“Borax”　·词来自阿拉伯语的“Bumq”或“Baurach”，意思是发光、闪亮。公元 10 世纪硼砂首次被中国辽代（916～1125）的工匠们用于生产陶瓷釉料。13 世纪远东的粗硼砂沿着马可波罗开辟的丝绸之路源源不断地出口到欧洲。“Tincal”一词源自梵语“Tincana”，意思是硼砂。粗硼砂的产地（我国西藏）和硼砂加工技术被威尼斯的商人封锁了近 400 年。

硼酸的盐类统称为硼酸盐，其中包括正硼酸盐、偏硼酸盐以及许多种多硼酸的盐类，这些多硼酸盐的通式为 $m\mathrm{H_3BO_3}\cdot n\mathrm{H_2O}$（对于四硼酸盐 $m=4$，$n=5$；对于六硼酸盐 $m=6$，$n=7$；对于十硼酸盐 $m=10$，$n=12$）；如此类推。

硼砂是四硼酸钠（焦硼酸钠）$\mathrm{Na_2B_4O_7}$，当在 56℃ 以上时合成 $\mathrm{Na_2B_4O_7}\cdot$

$5H_2O$而由水溶液中结晶出来，在56℃以下时则成$Na_2B_4O_7\cdot10H_2O$。后者可生成巨大的单斜棱形晶体，在空气中会风化（密度1.70g/cm³）。

二、特性与用途

金属硼酸盐中包括：钠铵硼酸盐、偏硼酸盐、过硼酸盐及其他金属硼酸盐。

其中在钠、铵金属硼酸盐中包括：十水四硼酸盐、五水四硼酸盐、无水四硼酸盐、五硼酸铵等，见表6-1所列。

表6-1　钠铵硼酸盐

名　称	相对分子质量	形　貌
十水四硼酸钠	381.43	无色半透明晶体或白色结晶粉末
五水四硼酸钠	291.29	白色结晶粉末
无水四硼酸钠	201.22	白色结晶粉末或玻璃体
四硼酸铵	246.33	白色结晶
五硼酸钠	272.15	无色斜方晶系双锥晶体
五硼酸铵	590.19	白色棱柱状
四水八硼酸钠	412.488	粉状非晶系颗粒

1. 十水四硼酸钠（硼砂）

十水四硼酸钠（硼砂）着色性能见表6-2所列。

表6-2　十水四硼酸钠（硼砂）着色性能

着色元素	氧化珠		还原珠	
	热	冷	热	冷
钴 Co	蓝	蓝	蓝	蓝
铬 Cr	暗黄至红	绿	绿	绿
铜 Cu	绿	黄绿或浅黄	无色	红似火漆不透明
铁 Fe	黄红	黄至无色	黄绿色	带绿色
锰 Mn	紫	红紫	无色	无色
钼 Mo	黄	无色	棕	棕色
镍 Ni	紫时间很短	红棕	无色或灰色	无色或灰
钛 Ti	带黄色	无色	黄棕	黄棕
铀 U	黄红	黄	绿	绿
钒 V	带黄色	带黄绿色	带棕色	带浅绿色
钨 W	黄至无色	无色	黄	浅棕色
钕 Nd	几乎无色	微带红紫	几乎无色	带红紫色甚微
镨 Pr	浅绿	暗橄榄绿	浅绿	暗橄榄绿

本品可用于制造多种硼化合物，如：元素硼、硼酸盐、偏硼酸盐、金属硼化合物、有机硼化合物；在玻璃工业中用于制造增强紫外光线透射率、提高玻璃透明度的光学玻璃、耐热高强玻璃以及微晶玻璃等特种玻璃和玻璃纤维；在搪瓷、陶瓷制

品中，硼砂可使表面光洁、瓷釉不易脱落；在冶金工业中，用于生产高强硼钢、高硬耐热合金钢和耐酸腐蚀的特种钢以及有色冶金的去氧剂、助熔剂、净化剂；在机械工业中用于表面渗硼，提高硬度和金属焊接；在电子工业中用于掺硼、电容等；在农业中既可做微量元素肥料，又可做杀虫剂；在精细化工方面，是生产洗涤剂、胶黏剂、化妆品等不可缺少的配料。

十水硼砂学名十水四硼酸二钠，分子式 $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$，外观为半透明结晶体或白色结晶粉末，无嗅，味咸，在空气中易风化。含 B 元素 11.34%。60℃失去 8 个结晶水，350～400℃而失去全部结晶水而成无机盐。十水硼砂易溶于水和甘油，不溶于乙醇和酸，水溶液呈碱性。

2. 五水四硼酸钠

白色结晶粉末，其化学性质与十水硼砂相似，122℃失去结晶水，密度 1.815g/cm^3，具有助熔、杀菌、高温黏着等性质。

用于生产除草剂、土壤杀菌剂，和十水硼砂具有相同的用途，国际市场需求量逐年增多，也引起国内有关行业的注意。无水硼砂在玻璃工业中用于制造光学玻璃和耐热腐蚀玻璃；在搪瓷工业中用作釉料，涂于金属表面，坚固耐用；在采矿工业和冶金工业中用作抗冻、抗凝剂；在有色金属工业中作电解质的添加剂和有色金属的熔接剂；在陶瓷工业中用于制造釉料，效果良好；在化妆品中用作水的软化剂；用于防腐、防锈的阻化剂以及其他硼化物的制造。

3. 无水四硼酸钠

系白色结晶或玻璃体，熔点 742.5℃，密度 2.28g/cm^3，吸湿性较强、溶于水，缓慢溶于甲醇，可形成 13%～16%的溶液。

用于制造优质玻璃、釉药、焊料等；也是有色金属与合金的助熔剂。

4. 四硼酸铵

白色结晶，密度 2.38～2.96g/cm^3，溶于水。

5. 五硼酸铵

无色斜方晶系双锥晶体。可溶于水，不溶于醇，加热到 90℃以上时，部分分解释出氨，150℃时失去 75%结晶水，高温热解生成硼酐（B_2O_3）。

用途：用于电讯器材制造、金属保护、玻璃制造、木材加工、高温技术、防水、阻燃以及医药、矿冶、纺织等工业部门和农业液体肥料的制造。

6. 五硼酸钠

性质：白色棱柱状晶体。在 20℃水中，每升水溶解 10.3mol 五硼酸钠。

制法：由氧化硼水溶液和氢氧化钠水溶液反应制得。

本品可用于除草剂。

7. 四水八硼酸钠

四水八硼酸钠的应用现状：四水八硼酸钠是重要的精细硼化物之一，近几年来

市场比较活跃，生产发展较快，受到行家关注。目前，该产品主要应用于农业方面，但随着科学技术的发展与应用研究的深入，其应用领域必将得到进一步拓展，四水八硼酸钠将成为我国硼化物产品体系的重要组成部分。

四水八硼酸钠主要应用在以下几个方面。

（1）农业　在我国，四水八硼酸钠98%被用作硼肥。硼是植物生长所必需的营养元素之一，在植物生长发育中有非常重要的作用。施用硼肥，能有效补充硼元素，解决农作物"华而不实"的现象，提高产量，同时可防止农作物病虫害的发生。它对油菜、小麦、棉花、果实等有明显的增产效果。四水八硼酸钠作为硼肥使用，具有水溶性好、用量少、植物吸收利用率高、土地残留少的特点。它的水溶液呈中性，几乎可以和所有农药混合，直接用于叶面喷施。对促进农业高产起到了积极作用。另外，它还可用作除锈剂。

（2）其他行业　在日用化学工业、涂料、文物保护和医药卫生等行业都有广泛的应用，用四水八硼酸钠处理过的木材可以防止所有主要木腐菌对细木工构件和房屋桁架的侵蚀，也可以抵抗害虫的幼虫对木材的破坏。用于木材的防虫剂种类很多，但综合评价杀虫效力、对人畜的毒害、成本、使用的方便程度等诸多因素，最佳的木材防虫剂为四水八硼酸钠。用四水八硼酸钠处理的木材表面洁净，无刺激性气味，对人畜和环境无危害，对处理过的木材再进行加工时，无需专门防护。由于四水八硼酸钠的pH值接近中性，对木材的酸碱性质无影响，处理后不改变材色，不改变木材的力学强度，便于着色、油漆与胶合。

作为一种环保型防腐剂，四水八硼酸钠具有良好的抑菌性能，不仅抗细菌，而且用量很少即可得到较好的抑菌效果，安全性好，没有毒性和刺激性。与大多数原料相容，不改变最终产品的颜色。这些优点使它在一些墙面涂料、文物的保护以及医药方面都有特殊的用途。有人研究了单独用四水八硼酸钠来保护木质文物，适当的浓度基本不影响其强度和外观。研究表明：低于10%（质量）的四水八硼酸钠可以治疗一些皮肤病，不会影响人体皮肤。另外，四水八硼酸钠还成为阻燃材料、结构材料的重要成分之一。

此外，四水八硼酸钠含水适中，B_2O_3含量高，较五水硼砂高出43个百分点，具有更优良的运输和储能性能。应用于高硼硅酸盐玻璃行业具有比五水硼砂更强的优势。

三、发展前景

作为含硼的基本产品——硼砂包括有十水硼砂、五水硼砂以及无水硼砂，我国近年来的产量总计达到25万～30万吨。我国硼砂产品其结构主要是十水硼砂。

国外目前如美国的硼砂产量，其全国硼砂产量近250万吨/年，仅美国硼砂化学公司，其中十水硼砂8万吨，其他产品结构主要是五水硼砂，其年产量已达到

90 万吨，其无水硼砂为 3 万吨。土耳其作为世界第二大生产国在克尔克城建立起基地，使五水硼砂生产能力达到 18 万吨/年、精制无水硼砂 1.7 万吨/年左右，十水硼砂 6 万吨/年。

美国和土耳其的硼砂产品主要是出口，美国有 70%的产品出口到世界各地，而土耳其主要是出口到欧洲各国，近年来（2007 年前）五水硼砂每年向中国出口达 10 万～15 万吨。

在我国市场上流通的四水八硼酸钠产品初期几乎全部为进口产品，主要有美国的速乐硼、意大利的富利硼等。2003 年，安徽省土肥总站与安徽省肥料总公司共同开发了四水八硼酸钠生产工艺，并率先在圈内实现了工厂化生产。产品纯度、溶解性能达到了进口产品标准，该工艺于 2007 年 5 月获得了发明专利。2006 年，保定市金洋生物肥料厂也成功开发出“优质聚合硼”（四水八硼酸钠），单质硼含量高达 20.15%，生产能力达到年产 3000t 的水平，目前，在山东、青海、新疆等地，一些投资商纷纷立项开发四水八硼酸钠产品，预计两年内国内四水八硼酸钠总产能将达到 1 万吨。

近几年来，我国高硼硅酸盐玻璃行业在原料上受制于国外资源，由于五水硼砂供应不足，一些生产线面临停产的压力。因此，以四水八硼酸钠代替五水硼砂可以缓解我国高硼硅酸盐玻璃行业的困难。从这个角度看，其在工业上的应用前景比农业上的应用更广阔。但是，我国目前四水八硼酸钠产量很低，市场上流通的产品多以农业为目标，专用性较强。因此，不断开拓新的应用领域，对该产品的发展具有深远影响。

科技领域在它的生产与应用方面做了大量的研究工作。随着社会经济的发展，国民经济建设对四水八硼酸钠的需求量也将不断增大。大力发展四水八硼酸钠的生产，可以满足农业、日用化学工业、涂料、文物保护、医药卫生、特种玻璃、冶金、采矿、电镀等行业的需要。四水八硼酸钠含 B_2O_3 高达 67%，和五水硼砂相比，其优良的储运性能更加引人关注，在工业领域有着广阔的应用前景。随着应用研究的深化与应用领域的不断拓展，市场对四水八硼酸钠的需求必将快速增长。发展四水八硼酸钠生产，必将带来更大的经济效益和社会效益。

四、合成工艺

1. 十水四硼酸钠

含硼的矿种主要有斜方硼砂矿、钠硼解石、硬硼钙石和硼镁石等。此外还从含硼盐湖水中提取硼砂。中国的硼矿主要是硼镁矿，近年来发展了天然硼砂矿制硼砂。其加工方法有水浸溶解法、酸法、碱法、碳碱法。

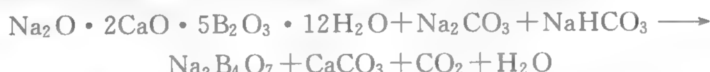
（1）水浸溶解法　此法用于加工斜方硼砂矿。原矿破碎后，用水加温浸取，固液分离除去残渣，溶液冷却结晶。控制不同的冷却温度，即可制得十水硼砂或五水

硼砂。

（2）酸法　用硫酸加工硼矿先制得硼酸，将制得的粗硼酸加入温度为95～100℃的纯碱溶液中，反应生成硼砂，经冷却结晶即可。

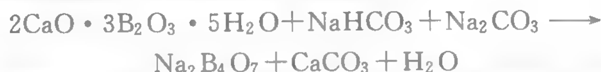
（3）碱法　加工工艺视原料的不同而异。

① 碱法加工钠硼解石　钠硼解石（$Na_2O \cdot 2CaO \cdot 5B_2O_3 \cdot 12H_2O$）粉碎后，用纯碱及碳酸氢钠为分解剂，进行蒸煮碱解而得，反应式为：



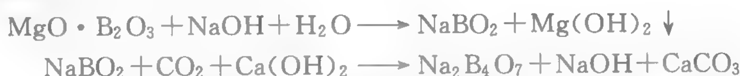
$$Na_2O \cdot 2CaO \cdot 5B_2O_3 \cdot 12H_2O + Na_2CO_3 + NaHCO_3 \longrightarrow Na_2B_4O_7 + CaCO_3 + CO_2 + H_2O$$

② 碱法加工硬硼钙石　硬硼钙石（$2CaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 5H_2O$）先经煅烧，再用纯碱或碳酸氢钠的混合碱液进行碱解即得，反应式为：



$$2CaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 5H_2O + NaHCO_3 + Na_2CO_3 \longrightarrow Na_2B_4O_7 + CaCO_3 + H_2O$$

③ 碱法加工硼镁矿　其基本原理是用烧碱分解经过焙烧处理的硼镁矿粉，得到偏硼酸钠溶液后，通入二氧化碳碳酸化即得硼砂。母液中的碳钠经苛化、过滤、蒸发后返回配料使用，反应式为：



$$MgO \cdot B_2O_3 + NaOH + H_2O \longrightarrow NaBO_2 + Mg(OH)_2 \downarrow$$

$$NaBO_2 + CO_2 + Ca(OH)_2 \longrightarrow Na_2B_4O_7 + NaOH + CaCO_3$$

④ 根据碱解的压力又分为常压碱解法和加压碱解法　加压碱解法是在0.3～0.5MPa的压力下，碱解温度为130～150℃，使分解率从70%提高到90%，可以加工品位高于12%矿粉，经济效率好。缺点是工艺流程长、设备多，而且不适于加工品位低的矿粉，目前生产中较少被采用。

（4）碳碱法　经过焙烧处理的硼镁矿粉与碳酸钠溶液混合，通入石灰窑气（CO_2）进行碳酸化、过滤，洗水回用于碳酸化配料，滤液适度蒸发浓缩，冷却结晶，离心分离而得硼砂。母液直接回用于碳酸化配料。反应式为：和加压碳解法相比，碱解、碳酸化两个工序改为碳解一个工序，母液不要苛化，工艺流程短，对设备腐蚀性小。目前，碳碱法是加工硼镁矿生产硼砂的方法。

（5）由含硼盐湖水制取硼砂　可采用冷却分级结晶法或泡沫浮选法。后者先制取粗硼砂，而加纯碱处理而得。

2. 五水四硼酸钠

以十水硼砂为原料制备五水硼砂，有两种工艺路线。一种是加热法，当十水硼砂加热至一定温度时，失去5个结晶水而生成五水物结晶，即五水硼砂；另一种方法是重结晶法，十水硼砂易溶于水，它在水中的溶解度随温度升高而增大（表6-6及图6-1），当温度高于56℃时，四硼酸钠以五水物析出，低于56℃时，以十水物析出。据此，配制无水硼砂的过饱和溶液（高于56℃），采取一定的方法提高过饱和度，破坏相平衡，从而制得五水硼砂再经液固分离、干燥而得五水硼砂产品。由

于前法热能消耗高，工艺路线难以控制，无法实施于工业生产（表 6-3～表 6-5）；而后法消耗能源少，工艺条件易于掌握，因此采取了重结晶法的工艺路线制备五水硼砂。

表 6-3 实验室加热法制备五水硼砂脱水时间与料层厚度的关系试验

脱水用烧杯规格/ml	温度/℃	料层厚度/mm	脱水时间/min	脱水率/%
400	146	20	100	27.74
400	146	35	210	27.44
400	146	45	230	26.83

$$4.5+95\times\frac{90}{381.22}\times100\%=26.92\%$$

（杂质按 0.5%计）

表 6-4 实验室加热法脱水温度与时间的关系试验（$Na_2B_4O_7\cdot5H_2O$>99%）

烧杯规格/ml	料层厚度/mm	升温温度/℃	保温时间/h	脱水率/%
400	20	68	14.5	27.00
400	20	80	10	26.63
400	20	98	5.3	26.75
400	20	120	4	27.34
400	20	132	2	27.25
400	20	146	1.7	27.74
400	20	150	1.5	26.88

表 6-5 十水硼砂在烘箱内加后剩余水物质的量 单位：mol

加热时间/h	加热温度/℃					
	80	100	150	175	190	200
2		4.22	1.74	1.51	1.36	
6		3.70	1.64	1.48	1.32	
14		3.44	1.57	1.36	1.28	
123					1.11	
恒重	1.8	1.8				1.1

表 6-6 四硼酸钠在水中的溶解度

温度/℃	0	10	20	30	50	60	70	80	90	100
NaB_4O_7/(g/10g 水)	1.5	1.6	2.7	3.5	10.5	20.5	21.4	31.5	41	52.5
固相	$Na_2B_4O_7\cdot10H_2O$					$Na_2B_4O_7\cdot5H_2O$				

（1）五水硼砂试验工艺流程图　试验工艺条件制定的依据如下所述。

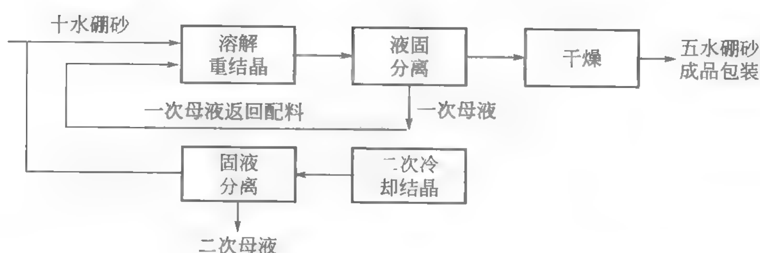


图 6-1　五水硼砂试验工艺流程

① 液固比——水（或母液）与硼砂的加入比，按 100℃饱和四硼酸钠溶液的溶解度计，液固比为 1∶2.19（试验中首先选用的液固比）。为提高设备利用率，提高结晶产率，实验的最大的液固比为 1∶3.0（水溶料）。大于此液固比时，液料流动性差，不便操作。故试验中取液固比为 1∶（2.18～3）（水溶料）及 1∶（1.2～1.8）（母液溶料）。

② 溶解温度，为提高结晶产率，采用增大温度梯度的方法，开始选择溶解温度为 100℃，后在试验中测得，当温度高于 56℃时，存在于四硼酸钠溶液中的固体硼砂均为五水物（干燥后含量可大于 99%）而且与存在时间无关。理论依据如图 6-1 所示。后来又以溶解温度为 67～70℃进行了试验。

③ 结晶温度及液固分离温度，采用降低温度使溶液达到过饱和的方法。但温度不能低于 56℃，因此时十水物会析出，影响产品纯度。考虑液固分离时的热损失，又要考虑五水硼砂结晶收率，所以结晶及液固分离温度不低于 65℃，试验采用的是 62～70℃。

④ 干燥温度，干燥的目的是迅速脱去固液分离时滞留于晶体表面的游离水分。由于表面水的存在，在温度低于 56℃情况下很容易变为十水硼砂。但不能高于 120℃，因此时五水硼砂开始失去结晶水。试验中采用 80～100℃干燥温度。

⑤ 一次母液的二次结晶温度，二次结晶的目的是为了保持系统中母液的平衡。选择十水硼砂的结晶温度为 30℃。

（2）实验工艺条件

① 液固比　水 1∶(2.19～3.0)，母液 1∶(1.2～1.8)。

② 溶解温度　100℃、62～70℃。

③ 搅拌速度　120r/min。

④ 干燥温度及时间　80～100℃，30min。

⑤ 二次结晶温度　30℃。

（3）试验操作及数据

量取水（或母液）一定体积放入烧杯中，置电炉上加热，边搅拌边缓慢均匀地加入定量的硼砂，加热至溶解温度，再控制重结晶温度，然后进行抽滤，滤饼（即

结晶物）放至烘箱干燥，最后得五水硼砂产品。

试验数据见表 6-7、表 6-8 所列。

表 6-7 实验室一次母液二次结晶试验数据

一次母液体积/ml	一次母液浓度/(g/L)	二次结晶温度/℃	二次母液浓度/(g/L)	二次母液体积/ml	十水硼砂/g
300	433.6	25	45	240	116
300	428.1	29	61	265	96
300	427.6	30	60	272	101

表 6-8 实验室无水硼砂数据

类别＼数量		编号							
		1	2	3	4	5	6	7	8
加水体积/ml		100	500	500		300		300	300
投人母液	体积/ml								
	浓度/(g/L)				500	300			
	十水硼砂浓度/(g/L)				428	456			
液固比		1∶2.19	1∶2.19	1∶3	1∶1.8	1∶3	1∶1.17	1∶2.5	1∶3
投人十水硼砂/g		2187	1090	1500	900	900	510	750	900
溶解温度/℃		105	105	105	105	80	67～70	70	105
结晶过滤温度/℃		70	69	69	67	70	67～70	70	65
搅拌速度/(r/min)		120	120	120	120	120	120	120	120
过滤后母液	体积/ml		700	755	525	450	356	450	
	十水硼砂浓度/(g/L)		428.85	433.6	433.6	456	427	435	
湿成品纯度/%							95.01	97.41	87
干燥温度/℃		80～100	80～100	80～100	80～100	80～100	80～100	80～100	80～100
干燥时间/min		30	30	30	30	30	30	30	30
成品重量/g		1040	438	750	548	450	432	377	
结晶收率/%		63.05	50.7	67.66	90.28	67.9	88.5	68.05	
成品质量	含量/%	101.28	101.28	103.56	103.56	103.00	103.00	103.80	
	$NaCO_3$/%	0.087	0.27			0.23	0.08		
	Cl /%	0.0042	0.0025						
	SO_2^-/%	0.037	0.0203						
	Fe_2O_3/%	0.0026	0.0025						
水不溶物/%									

3. 四水八硼酸钠

四水八硼酸钠合成工艺　生产四水八硼酸钠的方法主要有硼砂、硼酸聚合法，其他还有氢氧化钠法，各种生产方法的设备基本相同。化学反应式分别如下所述。

以十水硼砂为原料：



$$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O + H_3BO_3 \longrightarrow Na_2B_8O_{13} \cdot 4H_2O + H_2O$$

以五水硼砂为原料：



$$Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O + H_3BO_3 \longrightarrow Na_2B_8O_{13} \cdot 4H_2O + H_2O$$

以氢氧化钠为原料：



$$NaOH + H_3BO_3 \longrightarrow Na_2B_8O_{13} \cdot 4H_2O + H_2O$$

用于生产四水八硼酸钠的五水硼砂，分子式 $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$，外观为白色结晶状粉末。含硼元素 14.84%。122℃开始失去结晶水而成无水物，其他性能同十水硼砂。

五水硼砂与十水硼砂的用途基本相同，只是在其化学组成中少了 5mol 的结晶水，因此具有优良的运输与储存性能，使用也比较方便。

第二节　偏硼酸盐

1. 偏硼酸钠

（1）分子式 $NaBO_2 \cdot 2H_2O$。

（2）特性　无色结晶，易溶于水，溶液呈强碱性，不溶于醇，有一水、二水、四水、八水不同结晶水的产物。

（3）用途　用于照相、织物精整、施浆、除垢、药剂中也用于生产黏结剂、洗涤剂、防腐剂、阻燃剂；还用于氧化镁防水处理、化学法制过硼酸钠、碳化法制硼砂以及农业中做除草剂等。

（4）合成工艺方法　用烧碱分解硼镁矿、硼钙矿、硼砂矿，都得到偏硼酸钠。国内主要用烧碱分解热硼镁矿制偏硼酸钠，其反应式如下：



$$MgO \cdot B_2O_3 + NaOH + H_2O \longrightarrow NaBO_2 + Mg(OH)_2 \downarrow$$

（5）工艺过程　将硼镁矿焙烧、磨粉（160 目）后，用 30%烧碱液配成固液比为 1∶(1.2～1.45) 的料浆，然后送入碱解罐中，升温 4～6h 碱解，过滤，将滤液蒸发、浓缩、冷却、结晶分离、干燥即得成品。母液循环配料。

2. 偏硼酸钙

（1）分子式　$CaO \cdot B_2O_3 \cdot 4H_2O$。

（2）特性　可溶于水，呈碱性反应，45℃下 pH 值约为 9.2，溶解度随温度升高变化不大，可溶于稀酸；300℃时失水转变成二水合物。

(3) 用途　无碱玻璃工业新原料，也用于作防锈涂料、阻燃剂、防霉剂等；在制药及冶金工业上也有应用。

(4) 合成工艺方法　有硼砂、烧碱石膏法和硼酸铵石灰法，以后者为主，其反应式如下：



$$NH_4H_2BO_3 + Ca(OH)_2 \longrightarrow CaO \cdot B_2O_3 \cdot 4H_2O + NH_3\uparrow$$

用碳铵法分解硼镁矿制取硼酸的分解过滤液为原料，经脱出碳酸氢铵后，送入合成器中，加入纯净石灰乳，搅拌反应，即生成偏硼酸钙沉淀，将其离心分离、水洗、干燥、粉碎即得成品。母液送去消化石灰。

3. 偏硼酸铜

(1) 分子式　$Cu(BO_2)_2$，相对分子质量 149.16。

(2) 特性　浅蓝绿色结晶粉末，密度 3.859，溶于酸，不溶于水和稀的无机酸。

(3) 合成工艺方法　氢氧化铜和硼酸反应制得；硝酸铜和硼酸（分子比为 1∶2）的混合物溶液蒸干后热至 950℃以下制得。

4. 偏硼酸铅

(1) 分子式　$PbB_2O_4 \cdot H_2O$，相对分子质量 310.830。

(2) 特性　在室温下实际不溶于水和醇，易溶于稀硝酸或沸腾的醋酸中。能被硫酸、盐酸和沸腾的氢氧化钾分解。20℃时相对密度为 4.9，加热至 160℃时失去结晶水，无水物相对密度 5.598。偏硼酸铅有毒。

(3) 合成工艺方法　硼酸铅的工业生产方法主要有：以氧化铅和硼酸溶液为原料的硼酸法及以醋酸铅和硼砂为原料的硼砂法。

(4) 硼砂法　硼砂加水、加热溶解后，过滤除去不溶性杂质，将溶液相对密度调整在 5.5°Bé（49℃）左右，放入反应器中。醋酸铅加水、加热溶解，调整相对密度在 11°Bé（75～80℃）左右。在充分搅拌条件下，将醋酸铅溶液逐渐加入已投入硼砂溶液的反应器中，使其充分反应生成硼酸铅沉淀。其反应为：



$$Pb(CH_3COO)_2 + Na_2B_4O_7 + aq \longrightarrow PbO \cdot B_2O_3 \cdot H_2O + CH_3COONa + aq$$

(5) 硼酸法　最合理的工业方法是用氧化铅与硼酸溶液反应，因为工艺过程极为简单，且不产生副产物。氧化铅经筛分后，加入稀硝酸搅拌，使其溶解生成硝酸铅：



$$PbO + 2HNO_3 = Pb(NO_3)_2 + H_2O$$

将溶液进行过滤，滤渣返回过筛使用，滤液则加氨水调整 pH 值为 8，此时生成氢氧化铅沉淀：



$$Pb(NO_3)_2 + 2NH_4OH = Pb(OH)_2 + 2NH_4NO_3$$

沉淀水洗后，加到盛有硼酸溶液的反应器中，并加适量甘油，在搅拌条件氢氧化铅与硼酸充分反应，生成硼酸铅：



$$Pb(OH)_2+H_3BO_3 \longrightarrow PbO \cdot B_2O_3 \cdot H_2O+H_2O$$

反应完成后，经压滤分离、干燥、粉碎、包装后即得成品。

5. 偏硼酸锂

（1）分子式　$LiBO_2 \cdot 8H_2O$，相对分子质量 197.76。

（2）特性　偏硼酸锂结晶会逐渐风化，它在 15℃时密度为 1.4g/cm^3，易溶于水，随着温度的升高在水中的溶解度会迅速增长；在温度 40℃时在水中能溶解的无水盐为 11g/100g 水；在温度达到 47℃时，八水硼酸锂会溶解在它本身的结晶水中，当加热到 160℃时会全部失去结晶水。无水的偏硼酸锂熔点为 840℃。

（3）合成工艺方法　可将碳酸锂（或氢氧化锂）与氧化硼共熔而制取。

6. 偏硼酸钡

（1）分子式　$Ba(BO_2) \cdot nH_2O$。

（2）特性　白色斜方晶系的结晶状粉末，具有防锈、抗粉化、耐高温、防火、防霉等性能。微溶于水，其 pH 值为 10.2，加热到 70℃以上时开始失去结晶水，140℃时失去全部结晶水。

（3）用途　用于涂料工业的底漆、面漆的制造，是一种新型防锈颜料；也用于陶瓷、塑料、造纸和橡胶工业。

（4）合成工艺方法　工业上常用的制法是硼砂与硫化钡进行合成，其反应式如下：



$$NaOH+BaS+Na_2B_4O_7 \longrightarrow Ba(BO_2)_2 \downarrow +Na_2S+H_2O$$

（5）工艺过程　将硫化钡、硼砂、硅酸钠分别用水或母液溶解，按一定浓度和比例，在反应器中搅拌均匀，加热到 110℃±5℃复分解，生成硅包膜的偏硼酸钡沉淀；冷却至 70～80℃，将沉淀物用离心机分离，再经水洗、干燥、粉碎即为成品。

第三节　过硼酸盐

1. 四水过硼酸钠

（1）分子式　$NaBO_3 \cdot 4H_2O$。相对分子质量 153.8。

（2）特性　白色单斜晶系结晶颗粒或粉末，微溶于水，溶液呈碱性，水溶液不稳定，极易放出活性氧；可溶于酸、碱及甘油中，与稀酸作用，产生过氧化氢。

（3）用途　主要用作还原染料染色的氧化剂，原布的漂白、脱脂；医药上用作消毒、杀菌剂；还可用作洗涤剂、媒染剂、脱臭剂以及电镀液的添加剂；此外，还用在有机合成、分析试剂和化妆品方面。

合成工艺方法以硼砂、氢氧化钠与过氧化氢为原料制得，其反应式如下：



$$Na_2B_4O_7+NaOH+H_2O_2+H_2O \longrightarrow NaBO_3 \cdot 4H_2O$$

(4) 工艺过程　先将氢氧化钠和硼砂一起加入配料罐中，用母液或自来水调配到要求浓度，煮沸4h后，经过滤器滤出不溶物；然后将滤液加入反应罐中，加入30%双氧水在30～40℃进行氧化反应；调整控制双氧水的加入量，待反应完成后，经冷却结晶、离心分离、干燥即得产品。

2. 一水过硼酸钠

(1) 分子式　$NaBO_3 \cdot H_2O$，相对分子质量99.81。

(2) 特性　白色粉末，在常温下难溶于水，120℃下开始析出活性氧，储存稳定。

(3) 合成工艺方法　由四水过硼酸钠脱水制得。

3. 过硼酸钾

(1) 分子式　$KBO_3 \cdot H_2O$，相对分子质量106.92。

(2) 特性　白色结晶。微溶于水。

(3) 合成工艺方法　用硼砂-碳酸钾为电解质，电解系在一个内有用素烧杯为支架作为阳极区的U形电解槽中进行，用铁阴极和铂阳极进行电解制得；

偏硼酸钾溶液和过氧化氢溶液在10～30℃混合，冷却到0℃结晶制得。

4. 过硼酸锌

(1) 分子式　$Zn(BO_3)_2$，相对分子质量182.99。

(2) 特性　白色无定形粉末。不溶于水，但在水中慢慢分解，放出过氧化氢。

(3) 合成工艺方法　由过氧化钠、硼酸和锌盐反应制得；由硼酸和过氧化锌反应制得。

第四节　其他金属硼酸盐

1. 硼酸锌

(1) 分子式　($Zn_2B_6O_{11} \cdot 3.5H_2O$)；相对分子质量434.69。

(2) 特性　外观为白色或淡黄色粉末，密度2.684g/cm^3。不溶于水、乙醇、正丁醇、苯丙酮等，易溶于盐酸、硫酸、二甲亚砜；热稳定性好，易分散；溶点900～1000℃，在300℃以上失去全部结晶水。本品有毒，小鼠口服LD_{50}>10g/kg可致死。

(3) 用途　用于各种工程塑料、橡胶制品、涂料的制造；也是一种热稳定好、粒度细的无毒阻燃剂，可部分代替有毒的三氧化二锑，应用于聚乙烯、聚丙烯、聚酯、聚丙烯酸酯、聚醋酸乙烯、ABS树脂、不饱和聚酯、纤维织物的阻燃，以及用于医药、防水织物、陶瓷、釉药、防毒杀菌等。

(4) 合成工艺方法　由硼酸、氢氧化锌作用制得，其反应式如下：



$$Zn(OH)_2 + H_3BO_3 \longrightarrow 2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 3.5H_2O + H_2O$$

(5) 工艺过程　在水或其他有机溶剂存在下，将氢氧化锌与硼酸加入反应器中，于100℃下保温6～10h，将浆料过滤可得硼酸锌固形物；再用热水洗去杂质，最后干燥即得成品。母液循环使用。此法工艺术简便，无污染，是制造三水半盐的好方法。产品收率95%。

其次以硼酸和氧化锌为原料制得，其反应式如下



$$ZnO+H_3BO_3 \longrightarrow 2ZnO\cdot 3B_2O_3\cdot 3.5H_2O+H_2O$$

将氧化锌加入盛有硼酸溶液的反应器中，升温到103～105℃，保温为7h，产物经过滤、洗涤、干燥、粉碎而得成品。

此外，将硫酸锌水溶液投入硼砂和氧化锌中，在高于70℃温度下保温搅拌，反应6～7h，然后冷却过滤，再用温水洗涤涤饼，最后干燥而得。

2. 硼酸铝

(1) 分子式　$2Al_2O_3\cdot B_2O_3\cdot 3H_2O$，相对分子质量327.56。

(2) 特性　白色粉末，遇水则分解，变成氢氧化铝和硼酸。

(3) 合成工艺方法　将氢氧化铝和硼酸作用，再用结晶法精制。

3. 硼酸锶

(1) 分子式　$SrB_2O_4\cdot 4H_2O$。

(2) 特性　二硼酸锶有无定形和透明的晶体。在25℃时的密度为2.59g/m^3，在400～500℃脱水后，其密度为3.13g/m^3。在800℃下煅烧后经过硼酸盐内部重排后，其密度为3.28g/m^3。二硼酸锶溶解于水。其熔点为1070℃。

(3) 合成工艺方法　可用硼砂与氢氧化钠作用于锶盐溶液制得。如用无水硝酸锶水溶液与氢氧化钠溶液在60℃下再加入硼砂。在搅拌下反应便可制得二硼酸锶。

4. 三硼酸锂

(1) 分子式　LiB_3O_7，相对分子质量152。

(2) 特性　一种新型非线性光学晶体。无色透明，属于正方晶系。晶格常数$a=0.84473$nm，$b=0.73788$nm，$c=0.51395$nm。密度2.4g/cm^3，熔点834℃，莫氏硬度6，热膨胀系数$\alpha_x=8\times10^{-5}$/K，$\alpha_y=8.8\times10^{-5}$/K，$\alpha_z=3.4\times10^{-5}$/K。吸收系数（在1064nm）<0.1%cm，折射率（在1064nm）$n_x=1.5656$，$n_y=1.5905$，$n_z=1.6055$，非线性光学系数$d_{31}=(1.05\pm0.09)$pm/V，$d_{32}=(0.98\pm0.09)$pm/V，$d_{33}=(0.05\pm0.006)$pm/V。

(3) 用途　用于近红外，可见光及紫外波段高功率脉冲激光的倍频、和频、参量振荡和放大器及倍频器件。

(4) 合成工艺方法　以碳酸锂和硼酸为原料，用坩埚下降法生长，可得到大尺寸晶体。

5. 四硼酸钾

(1) 分子式　$K_2B_4O_7\cdot 5H_2O$，相对分子质量323.49。

（2）特性　白色粉末，有碱味，能溶于水。

（3）合成工艺方法　由碳酸钾和硼酸水溶液反应，滤除不溶物，溶液蒸发、浓缩后用乙醇处理制得。

6. 四硼酸铜

（1）分子式　CuB_4O_7，相对分子质量 218.77。

（2）特性　蓝色结晶粉末。可溶于稀酸和氨水，微溶于乙醇。可水解成碱式盐。

（3）合成工艺方法　将硼砂溶液加入硫酸铜中制得。

7. 四硼酸锰

（1）分子式　$MnB_4O_7 \cdot 9H_2O$，相对分子质量 372.31。

（2）特性　是略带粉红色的白色粉末。溶于稀酸，微溶于水、硼酸水溶液。氢氧化钠水溶液、油，不溶于醇。当加热到 500℃以上四硼酸锰会收缩成体积最小的球形，变成棕色；在 900℃以上开始熔融；在 1000℃时则熔化成深棕色物。当用氯化锰或硫酸锰与硼砂在水溶液中进行复分解反应时，可以很容易制得无定形、过滤性良好、组成不定的硼酸锰沉淀。

（3）合成工艺方法　以硫酸锰和硼砂为原料制取四硼酸锰的反应方程式如下：



$$Na_2B_4O_7 + MnSO_4 \cdot 9H_2O = MnB_4O_7 \cdot 9H_2O \downarrow + Na_2SO_4$$

8. 四硼酸锂

（1）分子式　$Li_2B_4O_7$，相对分子质量 169.122。

（2）特性　白色粉末。溶于盐酸，微溶于水，不溶于有机溶剂。熔点 917 ℃。

（3）用途　用于搪瓷工业的釉药、润滑脂组分、荧光分析助熔剂。

（4）合成工艺方法　硼酸锂由硼酸和碳酸锂反应而制得，从溶液中得到王水合硼酸锂，该水合物在 200℃失去两分子水，在 800℃以上灼烧时，可得到无水硼酸锂。

9. 五硼酸钾

（1）分子式　$K_2B_{10}O_{16} \cdot 8H_2O$ 或 $KB_5O_8 \cdot 4H_2O$，相对分子质量 293.20。

（2）特性　$KB_5O_8 \cdot 4H_2O$ 斜方晶系白色结晶，相对密度 1.74。室温下稳定、不吸湿。100℃时很快失去 3 分子水，而最后一分子水要到 200℃以上才慢慢失去。它在冷水中的溶解度很小，0℃时溶解度为 1.56g，20℃时为 2.82g（无水物）。

（3）合成工艺方法　五硼酸钾可以用硼酸和氢氧化钾或碳酸钾反应而制得。通常是用碳酸钾和硼酸生产五硼酸钾。

10. 六硼酸镁

（1）分子式　$MgB_6O_{10} \cdot nH_2O$，相对分子质量 246.16。

（2）特性 对于镁及碱土金属，六硼酸盐是一种特有的类型；在有游离硼酸存在的条件，它在 pH 值为 3.5～8.5 的范围内都稳定。工业规模生产沉淀硼酸镁，其组成是不定的：



$$x\mathrm{MgO} \cdot y\mathrm{B_2O_3} \cdot z\mathrm{H_2O}。$$

（3）合成工艺方法 它可用硫酸法酸解矿粉制硼酸的母液来制造。

11. 晶体硼酸钙（硼酸盐抗粉化剂）

（1）特性 浅绿色固体结晶，粒度为砂粒度，产品无毒。

（2）用途 普通钢、合金钢及特种钢炼制作钢渣抗粉化剂，提高钢水质量及不至于造成钢渣粉化和尘埃飞扬，改善操作环境。在出钢后的钢水包中加入 1%（占钢渣质量）即可，有效地改变了炉渣的结晶型体，达到了不发生粉化的目的。

（3）合成工艺方法 该新型含硼材料是辽宁省化工研究院根据日本一公司提供的产品规格及应用行业进行科研开发的。

它的生产方法是将硼原料同硅酸盐及其他原料混合粉碎到一定细度后，进行高温热加工，再经水淬处理、干燥、粉碎后得到产品。

第五节 发展前景

下边就偏硼酸钙、过硼酸钠以及硼酸锌 3 个重要金属硼酸盐在这里论述一下。

1. 关于偏硼酸钙

近年来，由于纤维复合材料广泛应用于宇宙空间技术、航空、电子、钢铁、国防等军事和尖端工业部门，作为纤维复合材料组成部分的无碱玻璃纤维在国外发展迅速。

玻璃纤维包括有碱玻璃纤维、低碱玻璃纤维及无碱玻璃纤维。前两者是一般工业及民用，无碱玻璃纤维及其复合材料由于具有较高的比强度，高温下有良好的保留强度及较高的疲劳极限，被广泛应用于火箭发动机壳体和飞机的结构部件。这种高强度的无碱玻璃纤维又称为“S 玻璃纤维”，属于无碱玻璃纤维的一种，其碱量小于 0.5%。另外还有高模量高强度无碱玻璃纤维，这是一种早在 20 世纪 60 年代就发展起来的新型玻璃纤维，可用作结构复合材料的增强纤维。

自 20 世纪 70 年代以来，随着航空及宇宙空间技术的进一步发展，各种新型纤维复合材料时代已经到来，这就给玻璃纤维市场带来了突飞猛进的发展和市场机遇。

我国玻璃纤维产量也随着国民经济的发展而获得迅速增长。2000 年玻璃纤维产量突破 26 万吨，占世界总产量的 1/10。2000 年我国玻璃纤维产量及 2010 年预测见表 6-9 所列。

表 6-9　2000 年我国玻璃纤维产量及 2010 年预测

年　份	2000 年	2010 年
无碱玻璃纤维所占比例/%	47	53
中碱玻璃纤维所占比例	53	47

从表 6-9 可看出，21 世纪最初 10 年间我国无碱玻璃纤维产量预计可分别达到 11 万吨和 13 万吨，对硼酸钙需求量有望发展到 6 万～8 万吨。

为了适应我国玻璃纤维工业的发展，我们应凭借我国硼资源蕴藏丰富的优势和硼工业技术的优势，发展硼酸钙产品的生产，满足我国玻璃纤维工业日益发展的需要。

2. 关于过硼酸钠

由于过硼酸钠在日用化工、纺织、造纸、有机合成、医药等领域有着广泛的用途。

目前世界过硼酸钠主要生产商有 158 家。其中，欧洲最多，一般用洗衣机用的热水加入过硼酸钠作助洗涤剂，国内过硼酸钠的生产起步较晚，但发展迅速。据统计，目前国内过硼酸钠总生产能力约为 3 万吨/年（包括四水合物和一水合物），生产厂家约 10 余家，主要生产厂家如浙江省上虞洁华化工有限公司，生产能力较大，达到 2 万吨/年，品质达到国际先进水平，产量已居亚洲第一。国外目前达到 19 万吨/年（包括四水合物和一水合物）左右，折成四水合物 84 万吨左右。俄罗斯最大的生产厂家伯尔公司在 2000 年过硼酸钠量（包括硼酸钙）达到 14 万吨。

3. 关于硼酸锌

美国自 1976～1980 年，用于塑料的硼化物阻燃剂每年用量达 5000t。在 20 世纪 80 年代中期美国国内硼酸盐阻燃剂其消费量达到 3.13t（以 B_2O_3 计）。而其中每年硼酸锌就达 6000t/a。硼酸锌阻燃剂即 ZB 阻燃剂（Zinc Borote）是硼化物阻燃剂中的佼佼者，它无毒、安全，引起人们的重视是在第二次世界大战中。美国海军在亚麻油涂料中首先使用了这种含硼阻燃剂，显示了明显的阻燃效果。诞生了 50 多年的硼酸锌用作聚合物和涂料的阻火添加剂，每年耗用上万吨。

20 世纪 70 年代以来，由于塑料、橡胶、塑料等高分子合成材料在高层建筑、汽车、飞机、船舶等方面的日益广泛的应用和由于火灾屡屡发生所造成的人、财、物的巨大损失，因此，在这些材料中阻燃就成了人们普遍关注的尖锐问题。许多国家制订了一系列严格的阻燃防火规范。近十年来，由于塑料等耐火性的要求提高，因此能代替昂贵的氧化锑作为阻燃剂的硼酸锌用量也就增加了。

美国硼砂化学公司、斯坦福公司、汉弗莱公司及马里兰颜料公司等 5 家公司生产的硼酸锌阻燃剂，近年来，应用领域又不断扩大。美国出售的 FB 阻燃剂可分为技术级（34% ZnO、37% B_2O_3）和结晶级（37% ZnO、49% B_2O_3）。

日本富田制药公司有两种商品型号，其中有工业型（43% ZnO、37% B_2O_3），

结晶型（37% ZnO、49% B_2O_3）。前苏联为高水硼酸锌。硼酸锌由于具有较高的脱水强度（大于 300℃），超过大多数的聚合物的分解温度。阻燃性质主要表现在：在燃烧温度下，FB 阻燃剂发生分解反应和卤化反应，生成 ZnX_2、ZnOX、B_2O_3（X 为 Cl、Br 等）覆盖于塑料表面，隔绝空气，抑制燃烧，同时能放出结晶水，稀释空气中的氧气，防止燃烧继续进行，从而达到了阻燃效果。

我国硼酸锌产品开发始于 20 世纪 80 年代。丹东、上海、营口、沈阳及大连等地开发得都比较早。天津、镇江、上海及辽宁的盖州市形成了一定的生产能力。经阻燃协会测算，在“九五”期间我国能力达到 800～1000t/a，而实际上只有 500～600t。最近几年国家还明确要求占煤矿总数 70%的井下、开采用的运输带 400 万米必须全部实际阻燃化处理。预计‘十五’期间和往后一段时期内将有大量增长。

受价格的制约是一个很重要的因素，预计我国高层建筑、地下电缆、运输带阻燃的需要，在产品价格适宜、厂家能接受的前提下，大力发展这个阻燃剂还是可行的。

第七章　电子工业、合金用及防中子材料——单质硼、硼同位素、氧化硼

第一节　单　质　硼

一、发现简史

1810 年 Davy 由电解硼酸制得元素硼。而同年盖·吕萨克和 L. I. 任纳德用金属钾还原法制得元素硼。

到 1909 年，Weitranb 用弧光熔麻斯山（Miossan）硼制得高纯度硼，同时也以氢还原 BCl_3 制得 99.999%高纯度硼。

无定形硼于 1807 年由 Humphry. Davy 爵士发现并命名，是通过电解硼酸首次被制备出来的。随后的 1808 年，通过用钾还原硼酸制备元素硼。最初通过该反应只能得到纯度小于 50%的硼。在 1892 年采用镁还原氧化硼生产出了纯度大于 90%的硼，在 1909 年采用交流电弧使三氯化硼在氢气中降解得到了纯度为 99%的硼。电解还原、化学还原及热降解现在还是实验室中常用的方法。高纯度的硼（>99%）是使用硼氢化物如乙硼烷直接热降解得到的。由其他方式制得的纯度较低的硼可通过区域熔炼或逐步重结晶法精制。

二、特性与用途

元素符号 B，是元素周期表第三主族中唯一的一个非金属元素。硼，相对原子质量 10.81，原子序数 5，相对于在第三主族的元素来说，它在性质上与碳和硅有更多的相似之处。硼有两种稳定同位素，^{10}B 和 ^{11}B，在自然界中的相对丰度分别为 19.10%～20.31%和 79.69%～80.90%。依自然界中硼的来源不同，其同位素的丰度有变化，如土耳其的硼具有高的 ^{10}B 含量，而加利福尼亚的硼矿中 ^{10}B 含量则较低。而 ^{8}B、^{12}B 和 ^{13}B 的半衰期小于 1s。^{10}B 同位素具有很高的热中子吸收截面，达 $3.825\times10^{-25}m^2$。硼吸收中子后放射出 α 粒子。

硼的结晶形态与温度的关系见表 7-1 所列。

表 7-1 硼的结晶形态与温度的关系

温度范围/℃	结晶形态	相对密度
>1300	β-菱形结晶	2.35
1100～1300	四方结晶	2.31
800～1100	α-菱形结晶	2.46
<800	无定形结晶	<2.3

硼的化学是复杂和多变的，主要是由于 3 种情况的影响。首先，硼有较高的离子化能，对第一、二、三个外层电子离子化能分别为 8.296eV、23.98eV 和 37.75eV。其次是硼的原子半径较小。第三是硼、碳和氢的电负性很相似的，在三者之间形成了广泛的共价化合物。

硼的电子结构为 $1s^2 2s^2 2p$，能形成 3 个共价键。由于其很高的离子化能，像第三主族的其他元素一样，不能形成单价化合物。硼能形成平面三元共价化合物 BX_3，X 可以是卤素或烷基等。3 个共价键的夹角理论上是 120°。空的 p 轨道使这些化合物成为电子对受体或路易斯酸。而铝的烷基或卤素化合物二聚体补充了其所缺失的电子，但硼由于原子太小而不能如此配位。

相对于碳，硼是个缺电子元素，当少量的硼替代了金刚石晶格中的碳后，导致了电子空洞。当电子转移到这些晶格缺陷时，红外光被吸收就呈现了像希望钻石或其他蓝钻所表现出来的蓝色。

结晶硼是惰性的。纯度低、高温、结晶性的改变或缺失都增加它的反应活性。通常用热浓 2∶1 的硫酸-硝酸溶解硼粉来进行化学分析，但硼不溶于煮沸的氢氟酸或盐酸中。硼与浓氢氧化钠直到加热到 500℃ 才反应。在室温下，硼与 F_2 反应，但氧气只能侵蚀其浅层表面。

随硼粉的纯度及结晶形式的不同其物理性质有差异。无定形硼是棕色粉末，结晶硼一般呈灰黑色。硼是电的不良导体，但它的电导率和比热容都随温度而增加。除了无定形以外，它还有 4 种结晶形态：α-菱形体、β-菱形体、α-四方晶系、β-四方晶系。α-菱形体晶形熔点为 2180℃，在约 3650℃ 升华。其密度为 2.45g/cm³。而无定形硼的熔点只有 2300℃，在约 2550℃ 升华，它的密度只有 2.35g/cm³。

硼是极硬的难熔固体，莫氏硬度为 9.3，室温下电导率极低 [1.5×10^{-6}/(Ω·cm)]，所以硼一般被认为是非金属或半导体。这些数据都是针对 α 菱形体晶体硼测得的。

硼的缺电子特性也影响到了它的同素异形体。高的离子化能和小的原子半径使硼不能采用金属键来补偿其所缺少的电子，晶体硼以共价键的形式形成了主要结构单元为 B_{12} 二十面体的结构。

α-菱形晶体硼具有最简单的晶体结构，为轻微变形的立方紧密堆积。在

1200℃，它的晶形开始转变，至1500℃，转换成热力学较稳定的晶体形式β-菱形体。每个晶胞有104个硼原子，中心是B_{12}二十面体，与12个由硼原子组成的五角锥形相连，再与20个其他的硼原子完成了复杂的配位。

α-四方晶体硼晶胞单元为$B_{50}C_2$或$B_{50}N_2$，它总是在晶格中存在碳原子或氮原子。将晶胞居中，则有一个单独的B原子同4个二十面体配位（$4B_{12}+2B$）。p-四方晶体硼被认为是由192个硼原子组成的晶胞。

单质硼一直被西方国家视为一种重要的战略物资，主要因为它在军事上有着很重要的用途。

单质硼自19世纪被制备后，在1960年前一直未找到它的工业用途，只在实验室中供研究使用。在20世纪60年代，美国将单质硼粉作为固体火箭的推进剂使用，这才使硼粉的工业化进程得到了重大发展。硼粉具有高能量密度及清洁燃烧的特性，成为首选的能量添加剂，使其在固体火箭推进剂中得以广泛应用。除了这一应用以外，硼粉在军事工业中还作为炸药引信中延期药的重要组分被广泛使用。

三、发展前景

在20世纪80年代末期以来至目前，硼粉的另一重要应用被开发出来，即作为汽车安全气囊中的引发剂组分。目前这一应用已成为硼粉的第一大单一用途。

此外，硼粉通常还作为助焊剂的一种活性抗氧化成分，使用在电路板自动化焊接过程中，作为生产高纯硼合金所用的添加剂、高纯铜冶炼用脱氧剂等。

四、合成工艺

Moissan法，也就是使用镁还原氧化硼生产硼粉的方法，是工业中生产硼的应用最广泛的方法。尽管氧化硼可被许多试剂还原，包括钾和钙，但最有效的还是金属镁。该过程得到的硼纯度为90%～92%，据报道其中含有复杂的硼镁氧化合物、硼的低氧化物，如B_6O等。随后通过酸洗除去反应生成的氧化镁，再多次水洗，最终干燥得到硼粉。通过化学精制可以得到95%～97%的硼。硼粉被粉碎后可得到粒径大约1μm的产品。较多的处理步骤增加了必须进行回收或排放的化工污水的量。

该工艺的流程图如图7-1所示。

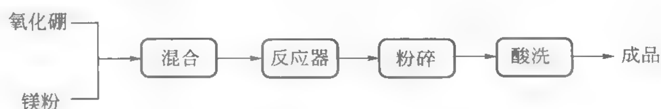


图7-1 Moissan法制取非定形硼工艺流程

此方法是目前应用最为普遍的工业生产方法。但在使用原料、混合方式、反应

方式及水洗上各生产厂家均有不同的方法。在原料配比上，通过调节氧化硼与镁粉的物质的量之比，可得到从85%～92%不同纯度的产品。一般说来，当氧化硼与镁粉的物质的量之比为（1.5～1.8）∶1时得到的产品是85%左右的，当比例增加到2.6～3.0时，可以得到90%以上的无定形硼粉。曾有文献认为只有经过真空低温脱水的氧化硼（其反应活性很高）才适用于生产较纯的硼粉。但目前大多数厂家只使用商业化的氧化硼（高温熔融脱水方式生产）即可。

据文献报道，由此方法生产出的产品杂质，大部分为硼镁化合物及复杂的硼镁氧化合物，可通过进一步复杂的精制工艺，得到P含量95%以上的产品。

如想得到更高纯度的硼产品，通常使用真空熔融精制或区域熔炼方式。但采用这种方式精制硼，需要小心地选择坩埚材料，因为在1500℃以上，硼粉具有极高的反应活性，通常采用的坩埚材质为氮化硼和无定形硼粉。

此外，硼粉生产的另一种重要方法是CVD法，使用的原料为卤化硼和氢气，该方法如使用溴化硼作为原料并控制分解温度，可得到无定形硼粉，如使用氯化硼作原料，则得到的是结晶硼粉。该方法生产的产品纯度较高，可达到99%左右。在国外，该方法用来制作高性能的硼纤维制品。

通过另一种工业上重要的生产方法可得到纯度大于99%的高纯硼。该方法是热解硼氢化合物，比如乙硼烷。由于在起始原料中只存在硼和氢原子，在气相成核过程中得到了纯度最高、粒度均一的亚微米级颗粒。

在20世纪中期，人们曾试图使用熔盐电解法生产元素硼。所使用的电解体系有KBF_4-KCl、KBF_4-KF-KCl及KBF_4-KCl-NaCl等，使用氧化硼作为硼源，以石墨作为电解质坩埚，铁作为电极，在700～800℃下进行电解操作，得到的最纯的硼粉为99.8%。但由于坩埚材料及腐蚀问题得不到解决，该方法未能实现工业化生产。

第二节　硼-10同位素及其化合物

一、开发研制概况

早在20世纪50年代中期，在工艺上采用络合蒸馏法分离硼-10同位素。原子能委员会（AEC）的胡克（Hookery）公司分馏挥发性的有机硼化合得到含硼-10同位素的浓缩物，转化其成为每磅价值1500美元的硼-10同位素。

硼作为良好的中子吸收剂，被用在原子能反应堆中，作为反应堆控制棒中的材料。

硼-10同位素作为优良的中子减速剂，它的可用性可以扩大到新的设计理念之中，如作为控制良好的反应堆设置，它的潜在用途还可用于仪器上。

我国辽宁省化工研究院对硼-10同位素及其相关硼化物的研究是从20世纪的

1960～1982年开始的。

1. 硼-10同位素的研制

稳定性同位素硼-10具有很大的中子吸收截面（$4.010\times10^{-25}m^2$），因此，硼-10的三氟化硼气体用于高效率的慢中子探测器的计数管，硼-10合金可以用作原子反应堆的控制及屏蔽材料。它是国防和原子能工业必需的重要材料之一。过去我国需要的硼-10都是从当时的苏联进口的，辽宁化工研究院从1960年3月开始采用三氟化硼乙醚络合物化学交换法分离同位素硼-10。开始用玻璃柱，后改用不锈钢分离柱。1962年开始向首都军工等单位提供硼-10的三氟化硼乙醚络合物样品，并形成了一定的丰度93%以上硼-10产品的生产能力，向首都有关的军工使用单位提供产品。填补了我国硼同位素生产的空白，解决了国防和原子能工业的急需。产品丰度采用中子活化法分析。后进行双塔级联扩大试验。实现单塔连续生产，达到年产8kg（以硼-10络合物计），供给全国各用户使用。后技术转让给大连油脂化学厂生产。

2. 硼-10硼酸的制备

由于国家制造中子探测材料的需要，要求研制硼-10硼酸，当时已研制成功纯度为95%以上的（$(C_2H_5)_2OB^{10}F^3$）（是制备硼-10硼酸的重要原料）。

辽宁省化工研究院用水解法研制硼-10硼酸，得到了纯度为98%以上的硼-10硼酸，继而又进行了提高硼-10硼酸质量的研究工作。进行了纯净原料、重结晶、萃取等条件试验。最后得到纯度为99.6%以上的，外观为白色、有光泽、鳞片状的硼-10硼酸。

该产品还提供给德国核电站用，使用效果较好。

二、特性与用途

俗名硼-10，分子式^{10}B，相对原子质量10。

硼的核和原子性质见表7-2所列。

表7-2 硼的核和原子性质

同位素	核丰度原子百分数	质量物理标度	总截面	半衰期
8	0	—	—	0.78s
10	19.8	10.016122	3840	稳定
11	80.2	11.012805	0.005	稳定
12	0			0.019s
13	0			0.035s

天然硼总截面：$7.6\times10^{-26}m^2$（有效截面单位）$=10^{-24}cm^2$

核磁矩：

^{10}B，1.801磁子

^{11}B，2.688磁子

原子性能如下所述。

原子序数：5。

原子价：3。

基态：$1s^2$，$2s^2$，2p，$2p1/2^0$。

电离势（V）

B^+　8.296

B^{+2}　25.149

B^{+3}　37.920

B^{+4}　259.298

B^{+5}　340.127

由于 B-10 具有很大的俘获慢中子的截面（$3.99\times10^{-25}m^2$），用于中子计数管中可提高计数效率。它与中子作用发生核反应：



$$^{10}_{5}B+^{1}_{0}n\longrightarrow ^{7}_{3}Li+^{4}_{2}He$$

反应后生成稳定性的锂和 α 粒子（^4_2He）。因为 α 粒子易于吸收，所以高浓度的 B-10 是一种极有价值的防御中子的材料。随着原子能工业发展，富集 B-10 的工艺在国外日益受到重视。

B-10 在自然界中的天然丰度为 19.4%（B-11 为 80.6%），它具有对热中子的抵抗能力，抵抗力较混凝土高 500 倍。较铅高 20 倍。对热中子的俘获截面值为 $4.01\times10^{-25}m^2$，而 B-11 仅为 $5\times10^{-30}m^2$，天然硼为 $7.6\times10^{-26}m^2$，硼-10 同位素以三氟化硼乙醚化合物形式存在［$^{10}BF_3\cdot(C_2H_5)_2O$］或者以 B-10 元素硼、$^{10}B_2O_3$或$^{10}H_3BO_3$ 存在。B-10 络合物外观为微黄色透明液体，遇空气产生大量烟雾，具有强烈的刺激性、腐蚀性、遇水分解、剧毒，可燃，溶于醇、酮。

硼-10 可用于中子计数管；在核反应堆中用作防护屏、调正棒及燃耗加入剂，在医药方面可治疗癌症。

三、工艺合成方法

天然硼分离同位素有：电磁分离法、化学分离法、扩散分离法、沉降分离法以及利用蒸气压不同的分离法。而目前分离 B-10 最普遍采用的方法是蒸馏与化学交换法。在蒸馏方法中主要有两个体系：氟化硼低温蒸馏和氯化硼蒸馏。在化学交换法中主要有 3 个体系：苯甲醚-BF_3，一般认为该体系很有前途，但存在问题较多，各国正处在研究中；另外两种体系为甲醚-BF_3 和乙醚-BF_3，后者操作简单，具有工艺成熟，设备、原料易于解决等优点。这里介绍这种分离方法。

基本原理：加热汽化后的三氟化硼乙醚化合物，在分离柱中热解为乙醚和 BF_3，上升到柱顶，冷却后又重新定量结合成络合物液体向下流，解离程度与温度有关，反应方程式如下：



$$BF_3[(C_2H_5)_2O] = (C_2H_5)_2O + BF_3$$

分离柱中上升的气相解离产物与下流的络合物逆向接触时，同时发生化学交换反应而使 B-10 逐渐富集于液相络合物中，其反应式为：



$$^{10}BF_3[g] + ^{11}BF_3 \cdot [(C_2H_5)_2O][1] = ^{11}BF_3[g] + ^{10}BF_3 \cdot [(C_2H_5)_2O][1]$$

(1) 工艺过程　用氟硼酸盐法制取三氟化硼乙醚化合物，经蒸馏精制后，将络合物加入有^{10}B 分离装置的蒸馏釜中，加热蒸馏，并在分流柱中不断进行交换分离，^{10}B 逐渐富集于液相，成为浓缩^{10}B 乙醚络合物，由蒸馏釜中析出，即得产品。如果制取固体^{10}B 元素硼，可继续将其转化成氟硼酸盐进行熔融电解便可制成无定形的^{10}B 元素硼。

工业规模分离^{10}B 方法有蒸馏法和化学交换法两类。蒸馏法是分离^{10}B 最简单的方法，如上所述，1957 年已有年产 500kg 元素^{10}B 的工厂在操作。化学交换法分离^{10}B 时，一般分离系数都比蒸馏法大。用氟化硼的液体络合物与气体 BF_3 进行化学交换是研究的焦点，这种交换的特点是可用气体吸收和溶液热解的方法来产生回流，而一般化学交换法大多都需要消耗大量化学试剂来产生回流。因此可以期望用化学交换法经济地分离硼同位素。

由于^{10}B 具有很大的慢中子俘获截面，因此，它是很好的吸收中子的物质，特别是它吸收的中子正是使$^{235}_{92}$U 进行链式反应所必需的热中子（亦称慢中子）。

因此含硼物质有应用于原子能工业中作防护材料和控制棒的可能，有机硼化合物可以用作“中子俘获”治疗脑肿瘤。B^{10} 与中子的作用主要是（n，α）核反应：



$$^{10}_{5}B + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{7}_{3}Li + ^{4}_{2}He + 2.79MeV$$

此外还有下列（n，ρ）核反应：



$$^{10}_{5}B + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{10}_{4}Be + ^{1}_{1}H$$

^{11}B 则是按另一种方式与中子进行核反应：



$$^{11}_{5}B + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{12}_{5}B + \gamma$$



$$^{12}_{5}B \xrightarrow{\beta 衰变} ^{12}_{6}B + ^{0}_{-1}n$$

硼同位素的其他核反应包括：



$$^{11}_{5}B + ^{1}_{1}H \longrightarrow ^{12}_{6}C + \gamma \text{（ρ，γ 反应）}$$



$$^{11}_{5}B + ^{4}_{2}He \longrightarrow ^{14}_{7}N + ^{1}_{0}n \text{（α，n 核反应）}$$

(2) 主要工艺参数

原料硼酸质量规格：不低于工业一级品。

加热脱水炉内温度：一段 350～400℃，二段 700～1000℃。

半成品氧化硼 B_2O_3 含量：不低于 99.1%。

粗碎粒度：$<$5mm。

细碎粒度：240μm（90%以上通过）。

主要设备：加热脱水炉，接料机、颚式破碎机、对辊破碎机、细碎机、振动筛粉机。与物料接触部分必须采用 1Cr18Ni9Ti 不锈钢，其他设备可采用碳钢。

四、硼-10 酸

(1) 硼-10 酸的特性

硼-10 酸是氧化硼-10 的三水合物，相对分子质量：61，外观为白色粉末状结晶，结晶为三斜轴面结构。是重要的精细化工产品，是国家核工业、国防工业的重要原料，作为硼-10 同位素的系列产品之一。自然界中硼-10 同位素的含量（丰度值）为 19.6%。为了得到含量较高的硼-10 同位素，并具有生产规模的装置，世界上主要采用精馏塔化学交换法，将丰度值较低 19.6%的天然三氟化硼乙醚络合物，富集到 85%或更高>95%。用高丰度三氟化硼-10 乙醚络合物，合成稳定的硼-10 酸。

(2) 合成工艺流程

用精馏塔化学交换法或其他方法富集的高丰度硼-10 同位素为基本原料，用于合成系列产品硼-10 酸，其主要工艺制造方法如下。

① 水解法。以三氟化硼-10 乙醚络合物为主要原料，在水介质中，用碳酸钙或碳酸锂水解生成硼-10 酸。此工艺过程稳定，操作简单。

反应方程式如下：



$$(CH_3CH_2)_2O\cdot{}^{10}BF_3+CaCO_3+H_2O\longrightarrow H_3^{10}BO_3+(CH_3CH_2)_2O\uparrow+CO_2\uparrow+CaF_2\downarrow$$

收率>95%，纯度：>99.2%

工艺流程图：



或用 Li_2CO_3 代替 $CaCO_3$，合成硼-10 酸。

反应方程式如下：





$$(CH_3CH_2)_2O\cdot{}^{10}BF_3+Li_2CO_3+H_2O\longrightarrow H_3^{10}BO_3+(CH_3CH_2)_2O\uparrow+CO_2\uparrow+LiF$$

此反应收率>96%，但是价格比 $CaCO_3$ 方法高。也可采用三氟化硼-10 甲醚络合物进行以上相同的反应得到硼-10 酸。

② 酯化—水解法。采用三氟化硼-10-乙醚络合物与氯化钙在甲醇溶剂中于50～55℃进行酯化反应生成硼-10 酸三甲酯，再加入甲醇钠，蒸馏出硼-10 酸三甲酯，硼-10 酸三甲酯在室温进行水解反应，生成硼-10 酸。进行过滤、干燥、检验、包装即得产品。

反应方程式如下：





$$(CH_3CH_2)_2O\cdot{}^{10}BF_3+CaCl_2+CH_3OH\longrightarrow (CH_3O)_3^{10}B+(CH_3CH_2)_2O+CaF_2+6HCl$$



$$HCl + CH_3ONa \longrightarrow NaCl + CH_3OH$$



$$(CH_3O)_3^{10}B + H_2O \longrightarrow H_3^{10}BO_3 + CH_3OH$$

总反应方程式如下：





$$(CH_3CH_2)_2O \cdot {}^{10}BF_3 + CaCl_2 + CH_3ONa + H_2O \longrightarrow H_3^{10}BO_3 + (CH_3CH_2)_2O\uparrow + CaF_2\downarrow + NaCl + CH_3OH$$

工艺流程图：



此方法生产收率可达 95.2%，工艺过程较多，纯度>99.5%。

(3) 硼-10 酸的用途

硼-10 对中子的吸收截面为 3873 靶，而硼-11 只有 0.005 靶。高丰度硼-10 酸具有强的吸收中子特性，能控制核反应中的中子通量密度，在核物理装置等多方面有着非常广泛的应用。因而在核反应堆水中使用浓缩硼-10 酸，中子吸收性能可提高 5 倍。在现代工业及军事装备上得到较广泛的应用，在军事装备金属材料中加入硼-10，可以起到核辐射的屏蔽作用。人们正在研制以硼-10 为重要成分治疗癌症的特效药，并取得突破。目前，我国核工业中用于控制核反应堆速度的还是天然丰度的硼酸，远远不能满足现代核工业发展的需求，开发硼-10 酸产品极其重要。

第三节 氧 化 硼

一、特性与用途

1. 特性

别名：硼酐、无水硼酸，分子式 B_2O_3；相对分子质量 69.62。

氧化硼为无色玻璃状固体或粉末，质硬而脆，表面有滑腻感，无味。氧化硼有结晶性和无定形两种，其溶点分别为 46℃ 和 294℃，相对密度分别为 2.46 和 1.82。沸点为 1860℃ 的氧化硼在空气中强烈地吸水形成硼酸。可溶于酸、乙醇、甘油和水。

氧化硼对热稳定，即使在白炽时也不能被碳还原为单质硼，但在高温时被碱金属及镁、铝还原为元素硼。氧化硼与若干金属氧化物化合而形成具有特殊颜色的硼玻璃。氧化硼能与酸、碱金属、铜、银、铅、砷、锑、铋的氧化物完全混溶。当加热到 600℃时，氧化硼变成黏性很大的液体。

氧化硼在有碳存在能与氮气直接反应生成氮化硼。

B_2O_3-H_2O 体系可处于介和稳状态。随着气相中的水蒸气及硼酸的压力的不同以及正硼酸中含有的其他种类的硼酸的不同，H_3BO_3 的脱水过程会沿不同的途径

进行。当气相中水蒸气及硼酸的总压为10～15mmHg 时，纯硼酸会直接转变为硼酸酐：



$$2H_3BO_3 = B_2O_3 + 3H_2O$$

反应在 90℃时开始。当蒸气总压为 20～50mmHg 时，H_3BO_3 在脱水过程中会生成两种中间化合物——HBO_2 及组成不定的化合物。



$$H_3BO_3 = HBO_2 + H_2O\ (84\sim96℃)$$



$$HBO_3 = xB_2O_3 \cdot yH_2O\ (118\sim143℃)$$



$$xB_2O_3 \cdot yH_2O = xB_2O_3 + yH_2O\ (145\sim150℃)$$

当蒸气总压为 65～988mmHg 时，脱水过程要经过偏硼酸进行，然后生成一种溶液，该溶液继续脱水则可得到一种黏稠的、可抽丝的液体。在上述条件下，于 101～156℃下可看到 H_3BO_3 转变为 HBO_2，而在 147～178℃下则生成该种溶液。为蒸气总压为 175～750mmHg 时，若在正硼酸中含有 β-HBO_2，则会促进上述溶液的生成。在这种条件下，H_3BO_3 可在 118～144℃时转变为 HBO_2，而 HBO_2 可在 179～194℃时进而分解生成黏稠的液体。

2. 用途

用作硅酸盐分解时的助溶剂、半导体材料的掺杂剂、耐热玻璃器皿和油漆耐火添加剂。制取元素硼和各种硼化物、氟硼化物的原料。在冶金工业上用于合金钢的生产。用作有机合成的催化剂、润滑油的添加剂以及化学试剂。

最初生产硼酸盐的工业，是以不同形式的三氧化二硼来生产和销售的，即使在某些应用中有一个可能变换的范围，以及流行的比价和供应情况对硼酸盐工业产生影响，即不论钠和钙是否符合要求还是有毒杂质，但实际的形式对使用者是重要的。一个最好的例子是硼酸盐被用作各种工业（玻璃、陶器釉料、搪瓷）的助剂和玻璃材料。总使用量可能是各种硼酸盐生产的 1/3。硼硅玻璃基本上是二氧化硅、三氧化二硼、石灰和纯碱的各种溶液，当配方含有以上组成，三氧化二硼可以作为游离氧化物被专门加入（其本身看起来像玻璃的物质），也可以作为硼砂被加入，即 $NaO \cdot B_2O_3$（无水或有水）或作为硬硼钙石被加入 $2CaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 5H_2O$。对于常态硼硅玻璃，例如 Prrex 商标硼酸钠通常与玻璃一起溶化，这同样适用于绝缘等级玻璃棉的制造。当需要无碱玻璃时，它为玻璃纤维纺织品和玻璃纤维增强塑料生产所谓 E 玻璃，既可使用三氧化二硼，也可使用纯净和晶位高的硬硼钙石。前苏联工作者已经报道：他们使用当地的硼硅钠矿石为各种搪瓷的制造提供了 3 种重要的氧化物。三氧化二硼对各种优质搪瓷是不可缺少的配料。在第二次世界大战时，供应的原料被切断，但又没有发现令人满意的取代物，而在别的国家又恢复到以硼酸盐为基础的搪瓷，在德国就做了很多尝试来取代三氧化二硼。三氧化二硼的作用是容易和其他氧化物熔融化合，以减少热膨胀性、提高耐热性及亮度。

二、发展前景

氧化硼是属于硼酸盐的较大吨位的产品，美国大致可排到第 5 号的位置（其吨位排列的先后次序为硼砂、硼酸、过硼酸钠、硼酸钙，另一个便是氧化硼），主要产硼厂家总吨位达到 3 万吨，日本有专门的公司生产如作为跨国公司（美国）的菲勒公司（在日本的大阪）前几年曾计划将他们生产氧化硼的技术提供给中国辽宁的一个硼酸厂，再将产品（氧化硼）返给他们。美国的伊格尔-比切尔工业公司（Eagle-Picher Industries Inc.）是专门生产氧化硼的公司。

日本拉沙工业公司专门生产高纯度的氧化硼产品。

如上所述，作为含硼的基本产品及硼酸系列基本产品之一的氧化硼由于有着广泛的用途。在彩色显像管生产、三氧化硼及其乙醚络合物生产中作为重要原料。

所以国内生产的点还是不少，但生产吨位均小，如营口、开原、天津亚红公司均有生产。辽宁的 3 个生产单位总产量达到 4400t/a 左右，咸阳彩色电视机厂彩色显像管生产配套的一个氧化硼生产厂。

三、工艺合成方法

氧化硼可用硼酸脱水或硼酸胺加热分解的方法来制取。在工业上以硼酸加热脱水法为主要生产方法。

根据脱水方式的不同，硼酸加热脱水又分为常压加热法、真空脱水法、热气流加热法和沸腾床法。真空脱水时在真空度为 1.3Pa 下，逐渐加热硼酸至 220℃，可以得到含 B_2O_3 98.56%的粉状或粒状氧化硼。

热气流加热法是将相对湿度 15%的干燥产空气加热到 280℃后，通入硼酸使其在热气流中逐渐脱水，可制得含氧化硼 98.59%的粒状产品。

沸腾床法是将硼酸置于沸腾床内，通入 110～220℃的热空气，使硼酸在沸腾状态下与其充分接触脱水，得到纯度相当高的粒状氧化硼产品。

常压法基本原理如下所述。

常压加热脱水工艺过程：在工业生产中，采用连续加热脱水法，以一定的速度加入加热炉内被逐渐加热脱水，脱出的水分变成水蒸气被排出。随着温度的升高和水分不断地减少，物料逐渐变成黏稠的液体，当物料温度达到 350～400℃时大部分水分被脱除掉。熔融物料继续加热，炉内保持 700～1000℃的温度，物料在炉内停留一定时间，使其完全脱水。加热脱水炉有的采用电加热，有的用煤采用一种新式脱水设备。完成脱水的熔融物料经出料口流刮接料器上，经自然冷却成玻璃质固体物，然后再经粗碎、细碎、过筛、包装成为氧化硼产品。对于硼酸粉尘可采用干法或湿法进行回收。

第八章　催化剂、光导纤维——硼的卤化物和氟硼酸盐

第一节　硼的卤化物

一、发现简史

硼卤素化合物及其盐类，在一百多年之前有人对这方面进行了研究。真正在工业上的生产和应用还是最近几十年的事情，像这类产品一般来说，多用于有机合成工业、催化剂、电解工业以及用于作为制造高能量燃料的原料，如三氯化硼和三氟化硼。正因为如此，这类化合物随着有机合成工业，特别是火箭技术的迅速发展，更加被人们所重视了。

在这类产品中，主要的化合物有三氟化硼、三氯化硼、三溴化硼、三碘化硼4种。

三氟化硼，在1800年由Gay-lueeac用萤石与硼酸酐在赤热的铁管中加热得到，其后1930年Nieuwland于醛的合成时用作催化剂，其后使用三氟化硼作为有机反应的催化剂进行研究。在1936年美国开始有工业生产。

三氯化硼，Berzelius，最早指三氯化硼，可以由元素硼与氧气合成，系将元素硼过热在高温与氯化汞或者氯化钴加热而得。

三溴化硼，首先由A. B. Poggiale在1846年用三氧化二硼和碳混合加热，通以溴蒸气而制得。随后很多人对这个产品进行研究。在美国，这个产品在1957年已经实行工业化生产。

三碘化硼，在1935年首先由J. Lnglie用碳和二氧化二硼混合加热，通以碘蒸气，得到小量黄色升华的不纯三碘化硼产品。1891年，H. Moiseon首先确定现存三碘化硼制造，将三氯化硼和碘化氢蒸气混合加热而得。

二、特性与用途

三氟化硼如下所述。

(1) 特性　三氟化硼俗名氟化硼，分子式 BF_3，相对分子质量 67.81。三氟化硼结构式如图 8-1 所示。

结构式：

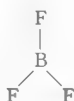


图 8-1　三氟化硼结构式

三氟化硼系无色、不自燃也不助燃的窒息性气体。熔点 -128℃。沸点 -101℃。临界压力 4.99MPa。三氟相点压力 9.199kPa，温度 -168.8℃，遇潮湿空气则生成浓密的白烟，对热稳定，在 -110℃时为无色液体，-160℃时为白色固体。相对密度（空气=1）为 2.37 (15℃)。沸点 -100.3℃ (105Pa)。熔点 -127.1℃ (105Pa)。相对密度 2.37（空气=1），比空气重 1.3 倍。

三氟化硼能溶于煤油、苯、三氯甲烷、四氯化碳、四氯乙烷、二硫化碳、硝基苯等有机溶剂中。易溶于浓硫酸、浓硝酸，也易溶于水，可水解成 H_3BO_3 和 HBF_4，并放出热。它的化学性质很活泼，进行两类反应：氟化硼分子分解反应；氟化硼不改变本身的组成而生成新的化合物的反应。氟化硼能与许多金属氧化物发生反应，在一般情况下，与钢不起作用。但能和氨、二氧化硫、氰化钠等发生加成反应。三氟化硼有毒，经实验，在吸入 2.1g/L，经 5.5h 后部分小白鼠及大白鼠死亡，豚鼠全部死亡。故其容许浓度为 $10mg/m^3$。

潮湿的 BF_3 可腐蚀许多金属。最高容许浓度 $1mg/m^3$。和金属单质一般不反应，但可和许多物质形成化合物或烷基金属化合物。

(2) 用途　三氟化硼是有机合成和石油化工广泛应用的一种重要催化剂，在很多有机化学反应如烷基化、聚合、异构化、加成、缩合及分解等过程中都有应用。它所以在催化反应方面有如此广泛的应用领域是由于硼电子层结构有生成络合物的强烈倾向，在酸性催化作用中产生催化活性结构，这一点非常重要。在许多反应中，以三氟化硼为基础的催化剂要比无机酸金属的卤化物催化效能更活泼，而且不致于引起不利的副反应。

BF_3 可以在各种形态下应用，例如以单独气态使用，或者和许多类型的无机物与有机物助剂一同使用；以及制成它的络合物应用。同时，它又可采用蒸馏或化学方法进行再生回收，经精制重新使用。

BF_3 及其化合物在环氧树脂中用作固化剂，在聚酯纤维染色、制造醇溶性酚醛树脂中也有广泛的应用。

高纯三氟化硼是电子工业和光纤工业的重要原料之一，半导体工艺中进行离子

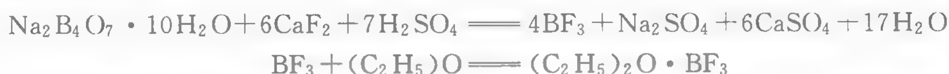
注入用的重要掺杂源。该气体的纯度直接影响着电子器件的性能。BF_3 还可以用来制造乙硼烷、三氯化硼等；在许多有机反应和石油制品中，作为一种优良的酸性催化剂和熟化剂被广泛应用，在比例计数器中和可控中子反应堆中，和$^{10}BF_3$ 中的^{10}B 作中子的吸收介质。

(3) 三氟化硼乙醚　俗名：三氯化硼乙醚络合物，分子式：$(C_2H_5)_2O \cdot BF_3$，相对分子质量：141.94。

物理和化学性质　暗褐色或棕色易燃液体，能自行挥发成烟雾，具有强烈的刺激性及强烈腐蚀性。遇湿空气易分解。相对密度 1.125(25℃/4℃)；沸点 125.7℃，熔点−60.4℃，有毒。

生产方法：工业上制取三氟化硼的方法，除用氟硼酸钾、硼酐、硫酸法外，还有硼砂、萤石、发烟硫酸法。将其生成的三氟化硼再同乙醚络合。这里介绍的是硼砂、萤石、发烟硫酸法。

基本原理：将制得的三氟化硼同乙醚进行气相络合，则生成三氟化硼乙醚，其反应方程式如下：



$$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O + 6CaF_2 + 7H_2SO_4 \longrightarrow 4BF_3 + Na_2SO_4 + 6CaSO_4 + 17H_2O$$

$$BF_3 + (C_2H_5)O \longrightarrow (C_2H_5)_2O \cdot BF_3$$

工艺过程：将发烟硫酸和硼砂加入反应釜中，在搅拌下反应 3h，然后降温至 80℃以下，停止搅拌并加萤石粉。生成的三氟化硼进入络合釜，由乙醚气化器蒸发出来的乙醚气体，也同时进入络合釜和三氟化硼进行气相络合。络合产物经蒸馏器蒸馏精制，截取 124～126℃的馏分，即为产品。络合和蒸馏过程中回收的乙醚，可在过程中循环使用。

消耗定额（吨/吨产品）

硼砂（含 $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$，95%）	0.8
萤石（含 $CaF_2 \geqslant 85\%$）	1.8
发烟硫酸（含 $SO_3 \geqslant 2\%$）	7
乙醚（含水≤1%）	0.75
氯化钙（工业品）	0.07

用途：是我国当前合成橡胶、石油树脂、古马隆等通用的催化剂。是制造元素硼、硼同位素、硼氢化物和有机硼化合物的原料。

工艺方法：以各种方法制得的三氟化硼气体与乙醚进行络合反应后，再经提纯，即得产品。

(4) 三氟化硼丁醚

性质：粗品外观酱油黑色，精品为黄色或无色透明油状液体。相对密度：粗品 0.97，精品 0.9938 (27/4℃)。在油中全溶。

产品质量规格：粗品纯度一般在 86.2，三氟化硼（BF_3）含量 29.5%；精品

三氟化硼（BF_3）含量33.4%。

制法：先制取三氟化硼气体，之后在一定温度和乙醚气液络合反应便可生成三氟化硼丁醚。将得到的粗品再减压蒸馏提纯，反应后的过量丁醚回收再利用。

用途：用于合成橡胶如顺丁橡胶和聚甲醛树脂合成催化剂。

三、发展前景

三氟化硼生产的国内外现状如下所述。

由于三氟化硼无论在石油化工、医药生产还是国防化工领域都有举足轻重的地位，因此发达国家如美国、德国、日本等都有专业的大规模三氟化硼生产厂，其中美国的联合信号公司及德国的BASF公司生产的瓶装三氟化硼在国际上有较高的影响。日本的钢铁化学公司生产的三氟化硼尽管有较高的纯度，但其规模相对较小。

我国对三氟化硼的研究起步于20世纪50年代末，当时为满足我国国防化工的需要，光明化工研究所（现更名为：光明化工研究设计院）为生产高能燃料乙硼烷开展了三氟化硼的合成、分析、络合的研究。对三氟化硼相关的分析、腐蚀性等特点进行了系统的摸索，获得了三氟化硼设计必需的软件包。后来根据需要，该项目转到其他单位进行生产，我国目前采用硼砂为原料生产三氟化硼乙醚、乙腈络合物的生产厂，所采用的技术基本上是光明化工研究所20世纪60年代的科研成果。

四、合成工艺

三氟化硼的合成方法非常多，早在1947年俄罗斯化学家门捷列夫就指出：三氟化硼在多数场合下，当含硼化合物和氟化物反应时就可以生成。

（1）加热氟化钙、硼酐和浓硫酸的混合物：



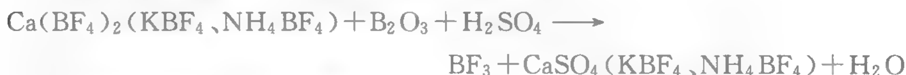
$$CaF_2 + B_2O_3 + H_2SO_4 \longrightarrow BF_3 + CaSO_4 + H_2O$$

（2）加热氟化钙与硼酸和硫酸的混合物：



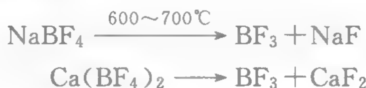
$$CaF_2 + H_3BO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow BF_3 + CaSO_4 + H_2O$$

（3）加热氟硼酸盐与硼酐和浓硫酸的混合物



$$Ca(BF_4)_2(KBF_4、NH_4BF_4) + B_2O_3 + H_2SO_4 \longrightarrow BF_3 + CaSO_4(KBF_4、NH_4BF_4) + H_2O$$

（4）由氟硼酸盐高温热分解



$$NaBF_4 \xrightarrow{600\sim700℃} BF_3 + NaF$$

$$Ca(BF_4)_2 \longrightarrow BF_3 + CaF_2$$

（5）硼砂和液体氢氟酸反应



$$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O + HF \longrightarrow Na_2O \cdot 4BF_3 + H_2O$$

（6）由硼酸与硫酸的混合物同氟化氢反应



$$H_3BO_3 + HF \longrightarrow BF_3 + H_2O$$

（7）加压氟磺酸和硼酸反应



$$SO_2(OH)F + H_3BO_3 \longrightarrow BF_3 + H_2SO_4$$

1. 生产方法

制取三氟化硼的方法较多，其中有的将氟化钙或氟化钠与硼酐，氟化铅与金属铝，氟化钙与硼酸和硫酸，氟硼酸钾与硼酸，氟化钙与硼酐和硫酸酐，氟磺酸与硼酸，硼酐、冰晶石和硫酸等加热反应均可制得。还可有氟硼酸盐（氟硼酸钾或钠或钙）与硼酐、硫酸反应，用氟硼酸重氮盐分解法制取以及由氯化硼和三氟化锑催化剂存在下反应制得。这里介绍的是氟硼酸钾法。

2. 基本原理

在硫酸作用下氟硼酸钾中加入硼酐生成三氟化硼。其反应方程式如下：



$$KBF_4 + B_2O_3 + H_2SO_4 \longrightarrow BF_3 + KHSO_4 + H_2O$$

工艺过程将氟硼酸钾与硼酐混合一起研磨均匀，按一定的配料比加入反应器中，在搅拌下加入浓硫酸，使其充分均匀混合，逐渐加热，经一定时间后便有氟化硼生成。在温度达40℃左右时，反应物开始沸腾，当达到93～130℃时，产生的氟化硼气体量最多，然后将其净化存入收集器中。

3. 工艺路线的选择

合成三氟化硼的工艺有多种，但究竟采用何种工艺除取决于经济性外，还要考虑到三氟化硼的应用场合。生产电子级高纯三氟化硼，采用第4种工艺无疑是理想的方法，这种工艺生产的三氟化硼，只要原料中控制好 SiO_2 的量，经过过滤、净化其产品就可完全满足半导体制造时对掺杂气、离子注入气的质量要求。

而用于石油化工及制药生产用 BF_3 可采用下列工艺路线：



（1）$KBF_4 + B_2O_3 + H_2SO_4 \longrightarrow BF_3 + KHSO_4 + H_2O$



（2）$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O + HF \longrightarrow Na_2O \cdot 4BF_3 + H_2O$



$Na_2O \cdot 4BF_3 + H_2SO_4 \longrightarrow BF_3 + NaHSO_4$



（3）$CaF_2 + B_2O_3 + H_2SO_4 \longrightarrow BF_3 + CaSO_4 + H_2O$



（4）$H_3BO_3 + HF \longrightarrow BF_3 + H_2O$



$H_2O + H_2SO_4 \cdot SO_3 \longrightarrow H_2SO_4$

第1种工艺方法三氟化硼产率可达到80%～90%，缺点是需要用相对较贵的 KBF_4；第2种工艺方法三氟化硼产率最高为78%左右，所用原料硼砂价格相对便宜，由于硼砂含有杂质较多，该工艺生产的 BF_3 含 SiO_4 较高，目前国内生产三氟化硼乙醚络合物，由于有络合净化工序，因此普遍采用这种工艺，20世纪60年代光明化工研究院就是采用该工艺生产三氟化硼乙醚络合物。

第3种工艺其优缺点介于第1种与第2种之间，国内目前许多生产厂也采用该

工艺，生产的三氟化硼基本上满足 C_5 树脂对催化剂的质量要求。通过对工艺原料添加化学助剂能有效提高 BF_3 的转化率，大大降低气体中总硫的杂质含量，其工艺流程如图 8-2 所示。

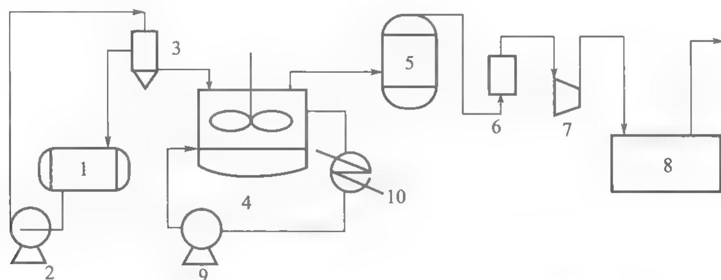


图 8-2 硼酸萤石法生产三氟化硼工艺流程

1—硫酸罐；2—液下泵；3—计量罐；4—反应釜；
5—中间罐；6—干燥、过滤器；7—压缩机；8—储气罐；
9—油泵；10—热交换器

流程叙述：①将发烟硫酸由液下泵泵入计量罐，经计量后注入反应釜；②在规定的工艺条件下，先将硼酸加入反应釜中与发烟硫酸充分搅拌混合，然后再加入萤石粉和无机助剂；③启动升温系统，给釜内物料升温，调节温度参数使釜内升到80℃，停止加热，本反应为放热反应，随着反应的进行，釜内温度上升，启动冷却系统，保持温度在 87～93℃，使三氟化硼平稳生成；④反应完成后，趁热迅速打开反应釜内的排空阀，将釜内的残渣、残液卸到废料池中，残液从残渣中分离出来，用于生产含硼肥料。

本工艺优点如下所述。

① 降低了搅拌转数，减少了搅拌的磨损。

② 升高了导气管的高度，防止沸锅时反应物流入储气罐。

③ 采用添加剂 A 基本上消除了引起石油树脂色相深的有害气体。

第 4 种工艺生产的三氟化硼纯度较高。不经净化产品纯度可达到 99%以上，但工艺放大仍有许多瓶颈，高温下 HF 对设备的腐蚀十分严重。

为了进一步提高 BF_3 气体的质量，设计了制备 BF_3 的不锈钢装置。本装置是采用在真空条件下，用高温分解氟硼酸盐的干式法制备 BF_3 气体，反应产物用冷阱捕集，本装置由反应器、冷阱、储气瓶、井式高温电炉和真空系统等部分组成。装置简单，操作方便，在设计中考虑了环境污染并采取了相应的措施。

三氟化硼的工艺流程如下所述。

在真空条件下，高温加热分解氟硼酸盐，生成的 BF_3 通过缓冲冷却瓶冷却到室温，然后被液氮冷阱捕集到储气瓶中，其反应式为：



$$NaBF_4 \xrightarrow{\triangle} NaF + BF_3 \uparrow$$



$$KBF_4 \xrightarrow{\triangle} KF + BF_3 \uparrow$$

整个系统和连接管道均用不锈钢材料，本装置的各部件均用法兰盘连接，聚四氟乙烯垫作密封件，干法制备 BF_3 的工艺流程如图 8-3 所示。

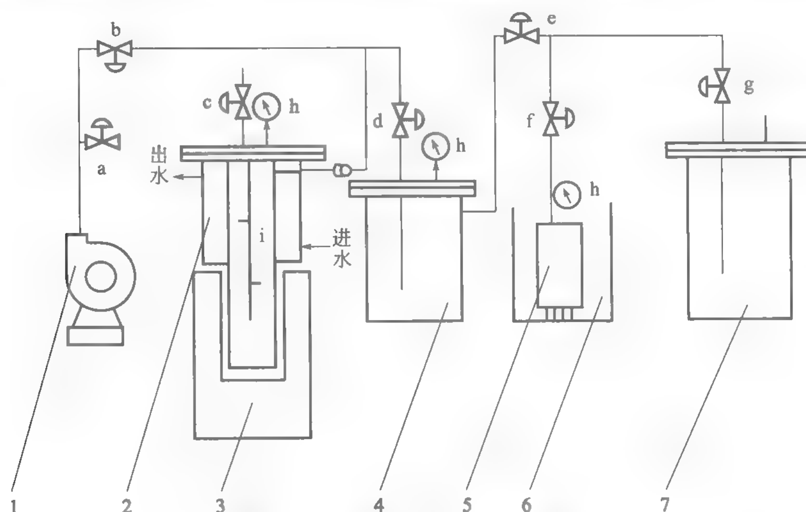


图 8-3　干法制备 BF_3 的工艺流程

1—机械真空泵；2—反应器；3—井式高温炉；4—缓冲冷却瓶；5—储气瓶；6—液氮桶；7—余气处理瓶；a—放气阀；b—总气阀；c—氮气阀；d—冷却瓶阀；e—过气阀；f—储气瓶阀；g—余气处理阀；h—真空压力表；i—热电偶套管

本高纯三氟化硼制备工艺具有流程简单、操作方便、投资少、能耗低、纯度高等特点，尾气极易处理，无三废危害，非常适于用量不大但纯度要求很高的生产要求。

4. 三氯化硼

(1) 特性　俗名氯化硼，分子式 BCl_3，相对分子质量 117.19。无色气体或液体。在无水乙醇中稳定。在水和醇的水溶液中水解成氯化氢和硼酸，并放出大量的热，在湿空气中因水解而成烟雾。固体的三氯化硼为六方晶格的晶体。三氯化硼液体相对密度 1.434。熔点－107℃，沸点 12.5℃，蒸气密度 4.03g/cm^3。

三氯化硼反应能力较强，能形成多种配位化合物，具有较高的热力学稳定性。但在放电作用下会分解，形成低价的氯化硼。同氢气在高温下作用能生成元素硼。而碱金属和碱土金属元素和三氯化硼作用时，先生成元素硼，再进一步形成相应的硼化物。锌和汞同三氯化硼则不起反应。氯气和三氯化硼大量地相互溶解。在大气

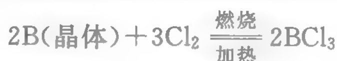
中加热时，三氯化硼和玻璃、陶瓷皆能起作用。它和金属氯化物、非金属氯化物及氢化物都会形成配位化合物；并能同许多有机化合物反应，形成各种有机硼化物，产品有毒。

（2）用途　用于高纯硼及氮化硼的制造、硅酸盐分解时的助熔剂、有机合成催化剂、制造硼烷化合物等。也用于半导体硅的掺杂源以及铜、铁的硼化，合金精制中作为除氧化物、氮化物和碳化物的添加剂。大量用于制造硼纤维、铝的精制以及生产光波导向装置。

三氯化硼的用途很广，可用在硅半导体器件的扩散、离子注入、干法蚀刻和制造太阳能电池元件等工艺过程；也可用作生产光导纤维的基础材料，其纯度对所制器件和光导纤堆的质量有直接影响；也可用作苯乙烯聚合反应中的催化剂，还可用于铝、锌、镁和铜合金的提纯过程，用作铝、铁、锌、钨和蒙乃尔等合金的焊接捍剂；用三氯化硼气体处理熔化的铝，可使铝铸件性能得到改善。铝晶格增长放慢、质地均匀，提高铝的抗张强度；三氯化硼还用于熄灭热处理炉内的镁火和火箭推进剂上；可作为制取乙硼烷、耐高温金属硼化物等的中间体和热解氮化硼。

（3）工艺合成方法　制取三氯化硼有多种方法，其中有：由氟硼酸钾和三氯化铝在油浴上反应而制得；由硼和氯化银，氯化汞或氯化铝加热而得；用四氯化碳和硼在 200～250℃加热反应制取；也可由三氟化硼与三氯化铝、三氯化砷和三溴化硼，三氧化二硼与五氧化磷，氯气或氯化氢与硫化硼制得；氯气与硼化钙以及 H_3BO_3 低温（500℃下）密闭连续化方法等获得。另外，由元素硼氯化和高温氯化直接合成法得到，即将硼酐或硼砂、硼酸和碳混合，加热至 600～700℃，通入氯气反应而得。这里介绍的是直接合成法。

① 基本原理　将晶体元素硼加热通入氯气自燃反应制取，其反应方程式如下：



$$2B(\text{晶体}) + 3Cl_2 \xrightarrow[\text{加热}]{\text{燃烧}} 2BCl_3$$

② 工艺过程　将干燥合格的晶体元素硼放入石英管式反应炉中，在反应管内装有一定量与管器材质相同的填料。为使氯气与元素硼充分反应，用惰性气体排出空气，然后加热至 300℃，开始通入少量氯气，在温度达到 650℃时，可大量通入氯气，反应温度控制在 650～750℃。生成的三氯化硼由接收器用干冰冷却收集，再经精馏制得成品。反应管中剩余的元素硼可继续与新加入的元素硼一起参加反应。当反应管中积滞的残渣影响反应进行时，即停工清理。然后重新投产。

随着我国电子工业的不断发展，为了解决集成电路 2～3μm 技术。特别是 1μm 技术。需要提高所使用的电子气的纯度，因此，“高级三氯化硼研制”被列入国家“八五”（第八个五年计划）科技攻关项目。

国内外制备和提纯三氯化硼的方法有很多，经过大量试验，最后采用 4# 吸附剂吸附法和蒸馏法进行三氯化硼提纯，得到了纯度大于 99.999%的高纯三氯化硼。

本方法对于制备纯度大于99.999%的三氯化硼是经济、可靠、简单易行的。

③ 提纯原理及试验工艺流程提纯原理 众所周知，采用绝大多数制备方法所得的 BCl_3，都是粗制产品，大都含有较多的杂质，如 N_2、O_2、CO、CO_2、$COCl_2$、HCl、卤化烃、硅化物（如 $SiCl_4$、$SiCl_2H_2$ 等）、CH_4 和各种金属（如Fe、Ni、Cu、K、Ca、Al、Mg、Na等）杂质。

用于铝及铝合金薄膜蚀刻工艺上的三氯化硼，要求必须除去上述杂质，然而这些杂质的除去却是相当困难的。对于 BCl_3 中游离氯、光气、硅化物等的去除，在国家“七五”(第七个五年计划）科技攻关项目“高纯三氯化硼研制”课题中已经多次试验予以解决。我们在此基础上进一步除去 O_2＋Ar，N_2、CH_4、CO、CO_2 等杂质，先后对以活性炭、13X分子筛、丝光沸石分子筛和4#吸附剂为吸附剂进行多次吸附、再生试验，同时进行了再生置换气 N_2、He、H_2 对再生效果和产品纯度的影响试验以及常温减容蒸馏试验等，最后确定采用4#吸附剂吸附法和蒸馏法，在气相状态下使粗制三氯化硼与吸附剂接触，利用固体吸附剂对气体中各组分的吸附能力不同，达到分离或纯化气体的目的。由于 O_2＋Ar、N_2 等杂质与 BCl_3 的沸点相差很大，再利用蒸馏法进一步制得纯度大于5N的三氯化硼。

该法的特点是设备、工艺流程简单、提取率高、产品纯度高、操作方便、稳定可靠、可随时开停车。由于有两套吸附器交换使用，既可间断操作又可连续生产。

提纯试验工艺流程图如图8-4所示。

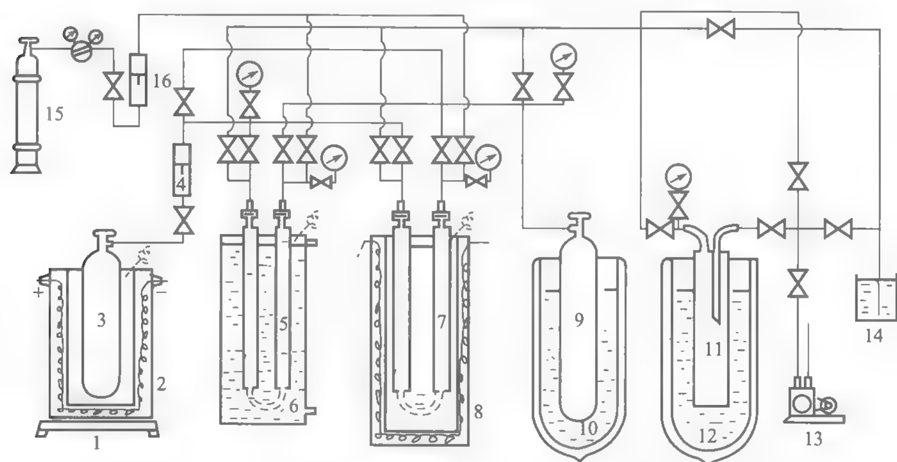


图8-4 三氯化硼提纯工艺流程示意

1—磅秤；2—电加热炉；3—粗纯 BCl_3 气瓶；4—BCl_3 流量计；5—1#吸附器；6—水冷却器；7—2#吸附器；8—电加热炉；9—BCl_3 收集瓶；10—冷剂；11—再生气回收罐；12—冷剂；13—真空泵；14—碱吸收罐；15—H_2 气瓶；16—H_2 气流量计

吸附器是内径为 ϕ53mm 的不锈钢 U 形管，充填充分干燥处理合格的 4# 吸附剂，外有冷却水和电加热夹套。

5. 三溴化硼

(1) 物理化学性质　俗名溴化硼，分子式 BBr_3，相对分子质量 250.57。

三溴化硼常温下为无色透明的（或稍黄色的）发烟液体。能与许多电子对给予体（如含磷、氮、砷、氧、硫和卤素等物质）反应而生成配位化合物。与氨反应剧烈，受温度支配，当溶液很稀，在低温时，可生成加成化合物；而在较高温度时产物则为胺基硼、氮化硼等化合物。BBr_3 和 PC_{13}、PC_{15}、$POCl_3 \cdot PBr_3$ 等以及许多氨的取代物反应生成 1∶1 的加成化合物。三溴化硼可溶于四氯化碳，易被水、醇等分解。三溴化硼是一种路易斯（Lewis）酸，与碱反应形成络合物和加成产物。容许浓度 10mg/m^3。

(2) 用途　三溴化硼用作半导体的掺杂物料、有机合成催化剂、中间体和溴化剂。制造元素硼及其有机硼化物的原料。

BBr_3 是合成活性高、导热及绝缘性好、熔点低的纳米 BN 的原料之一，不但价格昂贵，而且 BBr_3 在常温下是有剧毒且极易挥发的液体，运输非常困难。因此，研究 BBr_3 的简易合成方法对纳米 BN 的应用和推广有非常重要的意义。

(3) 合成工艺　三溴化硼的制取方法有元素硼溴化法（直接合成法），即元素硼加热后溴化而得；碳化硼溴化法，将碳化硼（或氧化硼与碳的络合物）在 850℃ 高温下进行溴化；复分解法，将溴化铝与三氟化硼（或氟硼酸钾）反应而得；元素硼和二溴化二烯或三溴丙烷混合加热溴化可制得，以及硫化硼溴化法即硫化硼加热溴化而得。这里介绍元素硼溴化法和复分解法。

① 基本原理元素硼溴化法　这种方法又叫直接合成法，它是以元素硼加热进行溴化而制得。其反应方程式如下：



$$2B+3Br_2 = 2BBr_3$$

② 复分解法　将溴化铝与三氟化硼复分解反应而制得三溴化硼。其反应方程式如下：



$$AlBr_3+BF_3 = BBr_3+AlF_3$$

③ 工艺过程元素硼溴化法　将干燥的元素硼粉装入管式反应炉的反应管中，为使反应能充分进行，反应管中应放一定量的填料，填料材质与管壁同。将反应管加热至 850℃，另外将溴素在溴釜中也同时加热至微沸，然后通入反应管中。反应开始时有大量烟雾，随后即有淡黄色液体溴化硼生成。再将溴化硼液体放入脱溴器中，与活性炭、锌粉和铝屑共同加热回流至生成的溴化硼无色为止。再粗馏、精馏即得完全无色的溴化硼成品。

④ 复分解法　将溴化铝放入反应器内，在加热的条件通入三氟化硼，不久烧

瓶中的物质即变为固体，继续通入三氟化硼并加热。将生成的三溴化硼蒸馏，经冷凝器（−78℃）冷凝，所得馏出物中含少量的溴可用汞振荡除去。粗品三溴化硼即为成品。其收率为 70%。

合成 BBr，主要有复分解法、碳化硼溴化法和元素硼溴化法 3 种。复分解法因反应原料 $AlBr_3$ 难以得到、BF_3 有剧毒难以操作而放弃，碳化硼溴化法所用原料 B_3C 和 Br 都容易购买且价格便宜，但该方法实际应用难度较大，最后选择元素硼溴化法。元素硼溴化法的化学反应方程式为：



$$2B+3Br_2 = 2BBr_3 \quad (1)$$

但该方法作为合成原料的单质硼市场价格极为昂贵，不宜以市售单质硼为原料，另外，Br 虽有溴水可直接利用，但溴是强氧化剂，对人体有强烈刺激作用，对合成设备的密封和防腐能力有较高要求，所以用元素硼溴化法制备 BBr_3 的关键是如何获得廉价单质硼和如何建立既便于操作又对溴有很好密封和防腐能力的合成设备。

单质硼的制备方法主要有：①Mg-B_2O_3 还原法；②Na-B_2O_3 还原法；③Al-B_2O_3 还原法；④Al-硼砂还原法。

它们的反应方程式分别为：



$$B_2O_3+3Mg = 3MgO+2B \quad (2)$$



$$B_2O_3+6Na = 3Na_2O+2B \quad (3)$$



$$B_2O_3+2Al = Al_2O_3+2B \quad (4)$$



$$Na_2B_4O_7+4Al = 4B+Na_2Al_2O_4+Al_2O_3 \quad (5)$$

采用上述 4 种制备方法的试验结果表明。Al-硼砂还原法的产物经化学处理后仍难以除去杂质相，故难以得到纯净的单质硼；Al-B_3O_3 还原法不但杂质相难以被除去，而且产率极低；Na-B_2O_3 还原法能够得到比较纯净的无定形态单质硼，但因 Na 金属化学性质活泼，通常需浸在油中保存。混料时要首先除尽油层并剥去氧化层，不但操作麻烦，而且 Na 片与 B_2O_3 粉难以混合均匀；Mg-B_2O_3 还原法能制备出比较纯净的单质硼 [图 2(a)]，而且操作比较方便，容易混合均匀，是相对比较好的制备方法。

6. 三碘化硼

（1）物理化学性质　分子式 BI_3，相对分子质量 391.52。

无色、闪耀的结晶。熔点 49.6℃，沸点 209.5℃。

（2）用途　用作有机合成碘化剂。

（3）合成工艺　硼氢化钠或硼氢化锂和碘于 200℃进行反应，或者将上述两种化合物在充有氮气压力下于 120℃进行反应制得；将元素硼和碘加热至 900℃反应制得。

第二节　氟硼酸盐系列

一、氟硼酸钠

硼酸盐中的一个或几个氧被氟所取代，严格地讲氟硼酸离子是指 BF_4^- 离子，是由四氟硼酸（HBF_4）所衍生的。许多其他氟硼酸根只以盐的形式存在。几个设想的母酸有 H_2BF_5，$H_2B_2F_6$，$H_4B_4F_{10}$，H_2BOF_3，H_2BO_2F 和 $H_3BO_2F_3$。

氟硼酸钠分子式为 $NaBF_4$，相对分子质量 109.82。

1. 特性

白色或无色结晶，无水时为透明的直角形棱晶，其尖端钝缺。在绝对干燥时，氟硼酸钠不腐蚀玻璃。易溶于水，微溶于醇。遇硫酸分解。氟硼酸钠熔点 406℃（分解），密度（20℃）2.47g/cm^3，有毒，在空气中容许浓度 2.5mg/m^3。

2. 用途

在纺织印染工业中用于中长纤维素织物的 2D 树脂整理催化剂，用于非铁金属的精炼，作铝和镁合金铸造时的砂粒剂。用于电化学处理、涂料、氟化剂以及用作化学试剂等。

（1）基本原理　硼酸和氢氟酸先制取氟硼酸，再加碳酸钠中和而得，其反应方程式如下：



$$HBF_4 + Na_2CO_3 \longrightarrow NaBF_4 + CO_2 + H_2O$$

（2）生产方法　制取氟硼酸钠有多种方法。三氟化硼和氟化钠直接化合；氟硼酸和氟化钠作用；氟化钠与硼酸和氢氟酸反应；硼酸、盐酸和氟化钠反应；氟硼酸和氢氧化钠或碳酸钠反应等。现介绍后一种方法。

在氟化釜中，让氢氟酸和硼酸在 40℃下反应 2h 制得的氟硼酸进入中和罐，在搅拌和冷却下缓慢加入纯碱，控制反应温度不超过 35℃。在反应过程中，放出大量的二氧化碳气体，注意掌握加料速度，中和到规定的酸度后，再反应 30min，中和液经蒸浓，在 25～30℃下进行结晶分离，洗涤干燥便得产品。分离的母液及洗水返回蒸浓工序循环。

二、氟硼酸钾

1. 特性

硼氟化钾，分子式 KBF_4，相对分子质量 125.91。

白色粉末状或凝胶状结晶体，无吸湿性，味苦，从水溶液中结晶可得六面棱晶体。微溶于水及热乙醇中，不溶于冷乙醇中。熔点 530℃，在熔融时开始分解。能被硫酸等强酸分解生成三氟化硼。与碱金属碳酸盐熔融时，生成氟化物和硼酸盐，

氟硼酸钾密度 2.498g/cm³，有毒，大鼠腹腔 LD_{50} 为 240mg/kg。

2. 用途

用作热焊和铜焊的助熔剂，铝镁浇铸生产硼合金的原料，热固树脂磨轮的磨料。在熔接和熔合银、金、不锈钢等时，能提净轻金属的渣滓。制三氟化硼和其他氟盐的原料。也用于化学过程和试剂。

3. 合成工艺

氟硼酸钾的制取方法有氟硼酸用碳酸钾中和法，也可用硼酸或硼砂与氢氟酸作用先制取氟硼酸，再与氢氧化钾反应而得。还有氟硅酸法是先制得氟硼酸再用碳酸钾或氢氧化钾中和而得。也有将氟硅酸钾溶液先由氨水或氢氧化钾脱硅再同硼酸作用制取。

有文献介绍，提出用 HBF_4 与 KI 反应制备 KBF_4。

在氟塑料反应器中加入 40% HBF_4 水溶液，将反应器放入一定温度的恒温水浴中，然后加入 40%KF 水溶液，在不断搅拌下进行反应。反应结束后冷却反应混合物，抽滤，洗涤，最后于 100～130℃ 干燥。收率 98.7%，纯度 99.55%（采用沉淀滴定法）。

反应方程式：$HBF_4 + KF \longrightarrow KBF_4 + HF$

多氟多化工股份有限公司研究所为解决传统工艺存在的成本高、原料紧俏、质量差、工艺落后等缺点，对原材料、工艺路线、生产设备等方面进行深入细致的研究，选用合适的原料和先进的生产设备，确定最佳的工艺路线，生产出成本低、质量达到国标一级品的氟硼酸钾，参见图 8-5。采用先进设备，自动化水平提高，减轻了工人劳动强度，提高了劳动生产率。

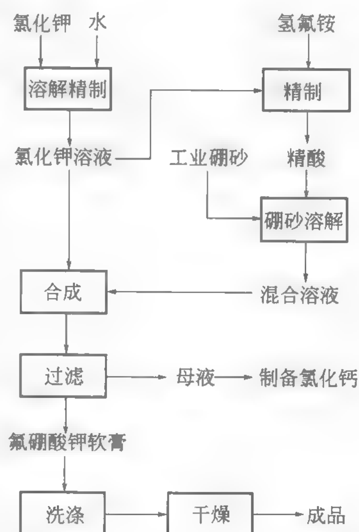


图 8-5　氟硼酸钾新工艺流程

总原材料成本每吨比其他厂家的低 1000 元，成本优势使得公司的氟硼酸钾具有极大的市场竞争力；氢氧化钾的生产消耗大量的电能，属于高能耗产业，以氢氧化钾生产氟硼酸钾，间接地消耗了大量的电能。本公司以氯化钾代替氢氧化钾，相当于节约了大量的电能，符合国家发展低能耗的产业政策。

氟硼酸钾新工艺，具有成本低、质量好、工艺合理、设备先进、环境污染小的优点。不论从原料、生产工艺、生产设备、产品质量、生产成本、各方面均优于国内其他厂家。

三、氟硼酸铵

1. 特性

氟硼酸铵，分子式 NH_4BF_4，相对分子质量 104.86。

是一种清亮的晶体或长针状无色结晶体。强烈加热时即升华。溶于水，溶液呈酸性。不溶于醇。氟硼酸铵热至 100℃以上时分解。熔点 487℃（分解）。密度(15℃) 1.871g/cm^3。有毒。空气中容许浓度 2.5mg/m^3。

2. 用途

在纺织印染工业中用作树脂整理催化剂，作为气体助燃剂，以提供惰性气体。又可用作铝或铜焊接助熔剂、镁铸件防氧化添加剂，制造树脂粘接剂中的催化剂。还可用作阻燃剂以及化学试剂等。

3. 生产工艺

氟硼酸铵的制取方法有：氟硼酸和氟化铵反应；氟硅酸铵和硼酸反应；氢氟酸和氮化硼反应；氟化氢铵和硼酸共热成熔块，粉碎，溶解后提取；另外一种方法就是由氢氟酸和硼酸制得氟硼酸部分介绍的氟硼酸、氨气中和法。

(1) 基本原理　有氢氟酸和硼酸制取的氟硼酸铵。其反应方程式如下：



$$HBF_4 + NH_3 = NH_4BF_4$$

再用碳酸铵或氨气中和而得。这用氨气中和，反应后生成氟硼酸铵。

(2) 工艺过程　氢氟酸和硼酸在氟化釜中，在 40℃温度下经过 2h 的反应制得氟硼酸溶液，再送入氨化釜中通氨中和，用流量计测定通入量。反应过程中放出大量的热，釜外设置冰浴冷却。并经常测定氨化温度，同时调整通气量。当温度达到要求的范围时，停止通氨，使反应液冷却到 25～28℃进行结晶分离。余液进行蒸发浓缩、冷却、结晶提取氟硼酸铵。分离出的母液在流程中循环使用。湿结晶物用总重量的 5%洗水量进行洗涤后，在 80℃下进行干燥便得产品。

四、氟硼酸铜

1. 特性

硼氟化铜，分子式 $Cu(BF_4)_2$，相对分子质量 237.15。

固体氟硼酸铜为一种光亮蓝色针状结晶，具有潮湿性，极易溶于水，水溶液相对密度 1.50～1.54，pH 值 1～2，微溶于酒精或乙醚。它容易与水和氨形成络合物，因此制备无水盐很困难。较典型的化合物为四水物和六水物。该化合物的结合形式为水合氟硼酸铜，六水氟硼酸铜的相对密度 2.175，加热时于 40℃左右可分解成为 $BF_3 \cdot CuF_2$ 和 H_2O。在室温和真空条件下，则能分解成四水物。两种水合物都具有强吸湿性，只有长时间用 P_2O_5 干燥时，才能逐渐脱去结晶水。本品有毒。容许浓度 2.5mg/m^3。

2. 用途

用于高速镀铜、印染、印刷用辊电镀用的电解质。

3. 生产工艺

氟硼酸铜的制造方法有碳酸铜法，即用氟硼酸与碳酸铜或铜氧化物反应；另外可用硫酸铜与氟硼酸钡［$Ba(BF_4)_2$］进行反应后蒸浓而得。这里介绍的是碳酸铜法。

过量的碱式碳酸铜与氟硼酸作用，即可生成氟硼酸铜。

工艺过程将210kg的HBF_4(40%)于涂塑铁方盘中，在搅拌下加入碱式碳酸铜63～65kg，同时加热使生成的CO_2完全逸出。然后过滤除去未反应的过量碱式碳酸铜，再在涂塑铁的蒸发器中将溶液蒸浓至原体积的1/10，即得成品。

五、氟硼酸亚锡

1. 特性

俗名氟硼酸锡，分子式$Sn(BF_4)_2$，相对分子质量292.22。

为无色透明液体，相对密度20℃时为1.65。在水溶液中含一定量游离酸时呈酸性，受潮易分解，遇水也易分解。长期暴露在空气中易被氧化。固体为白色［$Sn(BF_4)_2 \cdot xH_2O$］。纯品呈微碱性。$Sn(BF_4)_2 \cdot SnF_2 \cdot 5H_2O$可由溶液中结晶出来。氟硼酸亚锡有毒，容许浓度2.5mg/m^3，有腐蚀性。

2. 用途

用作电镀液组成物。

3. 合成工艺方法

(1) 生产方法　氟硼酸亚锡的制造方法有电解法，是以锡片做阳极，在含有42%的HBF_4和3% H_3BO_3的电解液中，于电解温度38℃下进行电解，可得到含量为75%的氟硼酸亚锡溶液；另外两种方法一是用金属锡还原氟硼酸铜可得到氟硼酸亚锡；二是用金属锡或二氧化锡同氟硼酸反应。这里介绍的是金属锡同氟硼酸反应制取氟硼酸亚锡的方法。

(2) 基本原理　熔融的锡块冷却后所成的锡花，具有强烈的反应活性，易同氟硼酸作用，其反应方程式如下：



$$Sn + 2HBF_4 = Sn(BF_4)_2 + H_2\uparrow$$

(3) 工艺过程　把锡锭制成小块，在电炉上熔烧，然后将其倒入冷水中，使成锡片，捞出倒入反应器中，再加入氟硼酸，通入压缩空气使其反应，将反应液过滤除去杂质后便得成品。

六、氟硼酸铅

1. 特性

俗名硼氟化铅，分子式$Pb(BF_4)_2$，相对分子质量380.85。

本品是电镀用的氟硼酸铅溶液，为无色或接近无色的清亮透明的水溶液，无嗅，不挥发。相对密度 1.7～1.74。有毒，其容许浓度 2.5mg/m^3。

2. 用途

用作电镀液组成物。

3. 生产工艺

生产方法氟硼酸铅的制造方法有电解法，以铅片作阳极，在含有 42%的氟硼酸和 3% H_3BO_3 的电解液中，在电解槽温度 38℃下进行电解，便可得到含量为 75%的氟硼酸铅溶液。化学法使用氧化铅或碳酸铅与氟硼酸作用而得。这里介绍的是氧化铅、氟硼酸法。

(1) 基本原理　氟硼酸与氧化铅反应，直接制得氟硼酸铅，其反应方程式如下：



$$PbO+2HBF_4 \longrightarrow Pb(BF_4)_2+H_2O$$

(2) 工艺过程　在反应槽中首先加入制备好的氟硼酸，在搅拌下慢慢加入氧化铅，经过滤除去不溶性杂质，得到氟硼酸铅溶液成品。

七、氟硼酸锌

1. 特性

俗名硼氟化锌，分子式 $Zn(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$，相对分子质量 347.17。

无色结晶、易潮湿、能溶于水及醇。相对密度 2.120，60℃失去结晶水，其水溶液有刺激性和腐蚀性。产品有毒，容许浓度 2.5mg/m^3。

2. 用途

在耐洗耐磨纺织品中作树脂固化剂。

3. 生产工艺

(1) 生产方法　氟硼酸锌制取方法一般用氟硼酸与碳酸锌、碱式碳酸锌，金属锌及氧化锌反应而得。这里介绍的是氟硼酸、碳酸锌法。

(2) 基本原理　将制好的氟硼酸用碳酸锌进行中和反应后，除去杂质则得。其反应方程式如下：



$$2HBF_4+ZnCO_3 \longrightarrow Zn(BF_4)_2+CO_2\uparrow+H_2O$$

(3) 工艺过程　在内壁涂有塑料的反应罐中，加入 40%浓度的氢氟酸，在搅拌下加入硼酸，使其全部溶解，在溶解过程中产生大量的热。所以应用冷水（或冰）进行冷却，防止溶液过热而使氢氟酸气体逸出。待硼酸全部溶解后，检查反应是否到达终点，可用硝酸铅取小样试验，若无白色沉淀，证明溶液已反应完毕。否则需补加硼酸，其配料比为 150L 加入 45kg 硼酸，静置 24h 后，在搅拌下加入 70kg 碳酸锌，温度保持在 70～80℃，反应过程中有大量的 CO_2 泡沫，应防溅出。在碳酸锌加完后，控制溶液的 pH 值为 3～4，再将溶液静置 1～2h 后，在吸滤器

中进行真空过滤，以除去少量的碱式碳酸锌。氟硼酸锌的滤液在60～70℃温度下进行减压蒸馏到溶液中有白色结晶检出为止，得到粗产品105kg。母液继续蒸馏进行回收。粗氟硼酸锌经干燥后得到100kg产品。

八、氟硼酸镍

1. 特性

氟硼酸镍，分子式 $Ni(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$，相对分子质量340.39。晶体，易溶于水及酸。122℃分解。相对密度2.685。

2. 用途

电镀、有色金属表面处理及有机合成催化剂。

3. 生产工艺



$$Ni(CO_3)_2 + HBF_4 \longrightarrow Ni(BF_4)_2 + CO_2\uparrow + H_2O$$

将碳酸镍溶解于40%浓度氟硼酸中，经过滤除去杂质后，滤液结晶得六水氟硼酸镍固体产品。

九、氟硼酸锂

1. 特性

分子式 $LiBF_4$，相对分子质量93.75。

白色粉末或凝胶状结晶。有吸湿性。具有腐蚀性，有毒。不能与强酸混合放置，分解后成为一氧化碳、二氧化碳、氢氟酸。

2. 用途

用于电化学过程和试剂。

3. 生产工艺

用碳酸锂或氢氧化锂和氟硼酸中和反应便可制取。

随着锂电池用途的日益广泛，对锂电池电解质的研究工作也就显得特别重要。四氟硼酸锂是一种性能优良的锂电池电解质，国外对其制备方法已有过报道，但对其热分解过程的研究却报道不多，据有关文献资料介绍，四氟硼酸锂有两种结晶水合物：$LiBF_4 \cdot H_2O$ 和 $LiBF_4 \cdot 3H_2O$。前苏联学者对 $LiBF_4$-H_2O 体系的溶解度进行了研究，指出 $LiBF_4 \cdot 3H_2O$ 固相结晶温度在32℃以上，$LiBF_4 \cdot 3H_2O$ 固相结晶温度在30℃以下。但K. C. Moss和M. Manewa等则认为 $LiBF_4 \cdot H_2O$ 固相结晶温度在23℃以上，$LiBF_3 \cdot 3H_2O$ 固相结晶温度在23℃以下。显然，他们对这两种水合物结晶温度的看法是很不一致的。我们为了确切知道四氟硼酸锂两种水合物的结晶温度，进行了0℃、5℃、10℃、15℃、20℃、25℃、30℃、35℃时四氟硼锂溶液的结晶试验。

第三节　其他硼的卤化物

1. 四氯化二硼

分子式 B_2Cl_4，相对分子质量 163.43。

(1) 特性　无色液体。相对密度 1.50。熔点 −98℃。沸点约 55℃ (98.800Pa)；0℃ (5.850Pa)。

(2) 用途　用作电镀液组成物。

(3) 合成工艺

用锌为阳极在三氯化硼中进行电弧放电制得。

在 200℃下将三氯化硼通过一氧化硼制得。

用微波激发气体三氯化硼制得。

2. 四氟化硼酸亚硝酰

分子式 $NOBF_4$，相对分子质量 116.81。

(1) 特性　无色结晶，有双折射折光性的片状物质，有吸湿性，能被水分解放出氮的氧化物，密度 (25℃) 2.185g/cm³。在室温下与氟硼酸铵是同晶形的，为正交晶系。它能还原高锰酸钾及氧化碘化钾。加热时能升华。在气相时可溶于浓硫酸或三氟化溴中，但不溶于氯化亚硝酰。干燥的四氟化硼酸亚硝酰不腐蚀玻璃，可储存在玻璃容器中。

(2) 用途　该品是化学试剂，是一种强氧化剂和氟化剂，还可用以制造 NOF。

(3) 合成工艺　将三氧化二氮通入浓氟硼酸中制得，收率可达 90%～92%，其反应方程式为：



$$HBF_4 + N_2O_3 \longrightarrow NOBF_4 + H_2O$$

第九章　金属、树脂添加剂——硼酸盐晶须

第一节　硼酸盐晶须

一、发现简史

晶须是以无机物（金属、氧化物、碳化物、卤化物、氮化物、无机盐类、石墨等）和有机聚合物等中的可结晶物为原材料，通过人为控制，以单晶形式生长的形状类似于短纤维，而尺寸远小于短纤维的须状单晶体。由于晶须在结晶时原子结构排列高度有序，使其内部存在的缺陷很少，因而它的强度接近于材料原子间价键的理论强度，远超过目前大量使用的各种增强剂。

晶须的工业化虽已有近 40 年的历史，但它被大量应用却较晚，以 20 世纪 80 年代相对廉价的钛酸钾晶须在日本的问世为标志。随后相继开发了硫酸钙、碳酸钙、硼酸铝、氧化锌等晶须。虽然截至目前为止，已合成约近百种晶须，但投入工业化生产的仅有 SiC、Si_3N_4、Al_2O_3、钛酸钾、碳酸钙、硫酸钙、氧化锌等少量品种。

晶须可分为有机晶须和无机晶须两大类。其中，有机晶须主要有纤维素晶须、聚丙烯酸丁酯-苯乙烯晶须、聚 4-羟基苯甲酸酯等几种类型，在聚合物中的应用较多。无机晶须主要包括陶瓷质晶须、无机盐晶须和金属晶须，如 $Si\text{-}N_4$ 晶须、莫来石晶须、硼酸铝晶须、ZnO 晶须、MgO 晶须、TiO 晶须等，其中在聚合物中应用较多的应属前两类，金属晶须主要用于金属基复合材料中。

二、特性与用途

1. 晶须的特性

（1）机械强度高　晶须作为细微的单晶体，内部结构十分完整，具有非常坚韧的性质。其抗张强度为玻璃纤维的 5～10 倍。比硼纤维有更好的韧性。

（2）晶须能弹性地承受较大的应变而无永久变形　试验证明：晶须经过 4%的

应变还在弹性范围内，不产生永久形变，而块状晶体的弹性变形范围却小于0.1%。

(3) 晶须的高温强度损失很小　晶须不存在引起滑移的不完整性，温度升高时，晶须强度几乎没有损失。

(4) 晶须具有较大的长径比　晶须的横断面多具有六角形、斜方形、三角形或薄带形，不同于玻璃纤维和硼纤维的圆形横断面，大大增加了长径比。从镁盐晶须扫描电镜照片。可以看出其长径比都在30以上。能够满足增强塑料对长径比（大于30：1）的要求，使复合材料获得很高的强度。

(5) 晶须无疲劳效应　晶须没有明显的疲劳特征，即使被切断、被磨成粉，其强度也不受损失。

2. 晶须具有显微增强能力

晶须尺寸细微。不影响复合材料成型流动性，接近于无填充物的树脂。晶须可以在高分子基体中分布得很均匀。可以使极薄、极狭小甚至边角部位都能得到增强填充。适合于制作精密的增强工程塑料零部件及超薄壁的零部件，甚至可以制做成20μm的超薄壁部件。

3. 优良的表面平滑性及高的尺寸精度和稳定性

使用晶须填充增强的工程塑料部件膨胀系数及成型收缩率小，有极高的尺寸精度和光洁平滑的表面，远远超过碳纤维和玻璃纤维增强制品。

4. 增强复合材料再生循环使用性能好

用晶须增强的复合材料有良好的重复使用性。试验表明：添加晶须的复合材料经多次加工，热稳定性好，力学性能下降不大，再生循环使用性能好。

晶须是指在人工控制条件下以单晶形式生长成的一种纤维，其直径非常小（微米数量级），不含有通常材料中存在的缺陷（晶界、位错、空穴等），其原子排列高度有序，因而其强度接近于完整晶体的理论值。由于用晶须增强的复合材料具有达到高强度的潜力，因此晶须的研究和开发受到了高度重视。虽然20世纪60年代已开发了近百种不同材料晶须的实验品，但是由于技术复杂，价格高昂，很少有实用价值。1975年从稻壳制备β-SiC晶须，为工业生产打开局面。20世纪80年代后实现了大规模生产SiC晶须，又开发了SiC晶须的金属基、陶瓷基、树脂基的复合材料，发展了Al_2O_3、Si_3N_4、K_2O、TlO_2、TiN、TiB_2、Zn-Ni等晶须新品种，晶须材料得到进一步发展。

如Al_2O_3晶须的拉伸强度为14.5GPa，弹性模量482GPa，而Al_2O_3纤维则分别为2.1GPa和1206GPa。晶须是以晶体形式生长的具有一定长径比的一类纤维材料，由于其直径小（微米级或纳米级）并具有高度取向结构，不仅具有高强度、高硬度、高弹性模量、高伸长率、轻量、耐高温、耐高热、耐腐蚀等性能，而且在光、电、磁、介电、导电、超导等方面具有优异性能。在航空航天、交通运输、塑

料、化工、冶金、机械、石油、电子、国防等领域得到越来越广泛的应用。

第二节　硼酸铝晶须

一、特性与用途

1. 硼酸铝晶须的种类和物化性能

硼酸铝晶须的组成式为 $xAl_2O_3 \cdot yB_2O_3$。它的种类较多，但常见的 3 种形态是 $9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$，$2Al_2O_3 \cdot B_2O_3$ 和 $Al_2O_3 \cdot B_2O_3$。$Al_2O_3 \cdot B_2O_3$ 存在于天然矿物中，$9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$ 和 $2Al_2O_3 \cdot B_2O_3$ 则为人工产品。由于 $9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$ 晶须的性能优异，工业化晶须主要指 $9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$。

硼酸铝（$Al_{18}B_4O_{33}$）晶体结构参数见表 9-1 所列。

表 9-1　硼酸铝（$Al_{18}B_4O_{33}$）晶体结构参数

晶体结构	正交晶系	晶体结构	正交晶系
晶格常数		晶须轴	C 轴
a	7.6942	直径/μm	0.3～1.0
b	15.0100	长度/μm	10～30
c	5.6689		

当然，晶须的长度和直径可随合成条件的不同而有所不同。一般来讲，其长径比不小于（10～35）。硼酸铝晶须化合物的力学性能可与 SiC、Si_3N_4 化合物相媲美，其相关的物理数据见表 9-2 所列。

表 9-2　硼酸铝（$Al_{18}B_4O_{33}$）物理性质

物理数据项	数值	物理数据项	数值
密度/(g/cm³)	2.93	沿纤维方向/(×10⁻⁶/K)	2.6
熔点/℃	1440	沿纤维轴垂直方向(×10⁻⁴/K)	0.05～6
弹性模量/GPa	400	热导率/[W/(cm·K)]	0.04～0.05
拉伸强度/GPa	8	热扩散系数/(cm²/s)	0.01
莫氏硬度	7	介电常数	5.6
线膨胀系数/(×10⁻⁵/K)	4.2		

硼酸铝晶须的物理数据和几乎完美的晶体结构，表明它具有优良的耐磨性、耐高温性，耐腐蚀性、电绝缘性和绝热等特性。由于硼酸铝晶须的上述优良特性和比 SiC、Si_3N_4 低廉得多的价格，人们对其制备方法和应用前景进行了比较系统的研究。

硼酸铝晶须具有优良的物理性能和化学稳定性。由于晶须的尺寸极小，又是高纯材料，其内部很少甚至没有常见材料的空隙、位错、杂质等缺陷，因此其强度远

高于一般尺寸的同种材料，事实上新制备的晶须，由于没有表面蚀坑、裂纹等缺陷，其强度接近晶体的理论强度。部分晶须纤维增强材料的性能列于表 9-3。

表 9-3 各种晶须性能比较

性能	SiC(SCW)	Si_3N_4(SNW)	$K_2O\cdot6TiO_2$	$9Al_2O_3\cdot2B_2O_3$	玻璃纤维
色相形状	淡绿色针状	灰白色	白色针状	白色针状	无色长纤维
直径/μm	0.05～1.5	0.1～1.6	0.2～0.5	0.2～0.5	9～13
长度/μm	5～200	5～200	10～20	10～20	
密度/(g/cm³)	3.18	3.18	3.3	2.93	2.6
弹性模量/GPa	48.02	382.2	27.44	392	70
抗张强度/GPa	20.58	13.72	6.86	7.84	2.6
莫氏硬度	9	9	4	7	6.5
熔点 /℃	2590	1900	1370	1440	
耐热性/ ℃	1600		1200	1200	

由表 9-3 可知：①硼酸铝晶须的弹性模量高于碳化硅晶须，和氮化硅晶须相近，抗张强度高于钛酸钾晶须；②硼酸铝晶须细小，直径在 0.5～1.0μm，长度在 10～30μm，硼酸铝晶须的长度和玻璃纤维直径相当；③硼酸铝晶须的硬度相对碳化硅、氮化硅晶须低，与玻璃纤维相当；④硼酸铝晶须耐热性能高，与钛酸钾晶须相当；⑤硼酸铝晶须含有较高的氧化铝，与金属（特别是铝）共价性好。

硼酸铝晶须具有如下优点。

(1) 白色性材料的颜色往往影响着它的应用，而无色或白色材料却很少或不受此限制。如目前报道用于牙科材料的晶须有氮化硅和硼酸铝等，从色泽上考虑。适用于牙科复合树脂使用的只有硼酸铝晶须。

(2) 高模量。硼酸铝晶须的模量很高，达到 40000kgf/mm²，可用于许多模量要求较高的场合，如聚芳硫醚树脂聚合物用于光电唱头的传动装置时要求具有较高的模量，为此，可加入硼酸铝晶须增强材料来提高模量，从而可替代金属材料以满足使用条件。

(3) 高强度。硼酸铝本身的强度虽不及碳化硅高，它用于增强聚合物时，却可大幅度提高聚合物的强度。

由此可见，硼酸铝晶须是一种高性价比的增强材料。

2. 酸铝晶须的主要用途

硼酸铝晶须具有良好的机械强度、弹性模量、耐热性、与金属的共价性、耐化学腐蚀、中子吸收能力及电绝缘性能强。它不仅用于绝热、耐热和耐腐材料，也可用作热塑性树脂、热固性树脂、水泥、陶瓷和金属的补强剂。

用偶联剂（如硅烷）处理硼酸铝晶须来填充工程塑料，可明显地提高工程塑料的各种力学性能。如在尼龙 6、聚碳酸酯等工程塑料上的使用，使材料在强度和弹性模量上都得到提高和改善。

硼酸铝晶须不仅能提高制品的强度、耐磨、耐热等力学性能，同时还使制品具有等向性，表面平滑。因此在一些微小复杂形状的精密零件上的应用也获得较好的效果，如在钟表、相机等的应用。

硼酸铝晶须还可以作金属及其合金的补强剂，尤其是金属铝及其合金。复合材料具有良好的耐磨性和低热膨胀率。在循环运转部件中得到良好运用，如在汽车、压缩机等方面。硼酸铝晶须也可以作为陶瓷晶须使用，能提高制品的力学性能和耐火温度。硼酸铝晶须还可以应用在耐火阻燃涂层、电子材料、电磁波屏蔽材料等方面。

近年来，由于钛酸钾晶须在制造成本上取得了较大突破，使其价格相对低廉，加之与聚合物的复合效果较好，在晶须改性聚合物基复合材料方面已开始大量应用。而硼酸铝晶须不仅与钛酸钾晶须具有同样相对低廉的价格，其性能还比钛酸钾晶须优异，它不仅比钛酸钾晶须具有较低的密度，其弹性模量和熔点均较钛酸钾晶须为高，同时硼酸铝晶须还具有较低的热膨胀系数。硼酸铝晶须的性能虽然较 SiC 晶须稍逊一筹，但比 Kevlar 纤维、碳纤维、玻璃纤维等的性能却好得多，而且硼酸铝晶须的价格与钛酸钾晶须、Kevlar 纤维、碳纤维、玻璃纤维等价格相当。约为每吨几万美元。而 SiC 晶须、Si_3N_4 晶须的价格要高得多，约为 10^5～10^6 \$/t。用硼酸铝晶须制备的铝基复合材料在强度、模量、热膨胀方面可与 SiC、Si_3N_4 晶须增强铝基复合材料媲美，其在耐磨、减摩方面性能更好。将硼酸铝晶须加入聚合物基复合材料中，不仅可以使聚合物基复合材料的力学性能及耐磨、耐热等性能得到改善。同时还因它尺寸小，在制品中易分散均匀，使制品具有各向同性的性质，而且制品表面光滑，这使得硼酸铝晶须在这方面应用前景广阔。

二、合成工艺

制备硼酸铝晶须是将氧化硼和氧化铝的化合物混合均匀，按铝和硼的物质的量比配，反应混合物在 700～1200℃范围内反应，缓慢冷却至室温后以水或酸进行处理，得到晶须。

晶须是一种纤维状的微细结晶纤维。它具有长径比大、无晶粒（边）界、缺陷较小于多晶的特点。晶须的机械强度高，是相应普通物质的上百倍。目前晶须的品种有许多。硼酸铝就是其中的一种。它以优良性能和相对低的造价而引人注目。工业发达国家在硼酸铝晶须制备和应用方面的研究非常活跃。

1962 年 Giekisse 和 Fosler 发表 Al_2O_3-$2B_2O_3$ 二元体系高温相图，相图表明高温下存在 $9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$ 和 $2Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$ 相区。为四硼酸十八铝晶须的制备提供了理论基础。目前文献中报道过制备 $9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$ 晶须的铝供给物有 $Al_2(SO_4)_3$、Al_2O_3、$Al(OH)_3$、$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$、$Al_2(SO_4)_3$、薄水铝矿和水铝石等，这些铝供给物在空气中加热生成具有化学反应活性的氧化铝。硼的供给物

有 B_2O_3、H_3BO_3、$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ 以及其他金属硼氧酸盐，如四硼酸钾、焦硼酸钾、偏硼酸钾等。这些硼供给物在空气中加热也容易生成具有反应活性的 B_2O_3，容易与活性 Al_2O_3 反应生成硼酸铝。助熔剂则可以使用一种碱金属氯化物，如 NaCl、KCl 等。硫酸盐如 Na_2SO_4，K_2SO_4 等和碳酸盐 Na_2CO_3，K_2CO_3 等。也可以两种或几种混合使用。目前报道的制备实例中主要有 $Al_2(SO_4)_3+H_3BO_3+KCl$（或 K_2SO_4）制备体系；$Al(OH)_3+H_3BO_3+KCl$ 制备体系和 $M \cdot Al_2(SO_4)_3+H_3BO_3$（或 $M_2B_4O_7$）制备体系（M＝Na，K）；$Al_2(SO_4)_3+Na_2B_4O_7+K_2SO_4$ 制备体系。

硼酸铝晶须具有高强、高弹性模量、耐高温、绝缘、绝热等良好的物理性能，在金属基以及高分子复合材料的应用方面具有极大的潜力。自 1962 年硼酸铝晶须首次报道以来，发展了多种合成硼酸铝晶须的方法。Michael. J 通过高纯的硼酸和稳定的铝酸盐粉末在 1000℃煅烧 6h 制备了 $9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$ 晶须。制备的硼酸铝颗粒具有典型的晶须形态，晶须长度约 20μm，直径约 2～3μm。有研究者通过把 2mol B_2O_3 和 9mol Al_2O_3 混合均匀以后在 500～1300℃煅烧，制备的硼酸铝晶须长度约 2μm，直径约 0.3μm。Hon-hqin Dai 等通过溶胶-凝胶的方法制备硼酸铝晶须，直径约 500μm。Liu Y 通过将 Al 和 B_2O_3 的混合粉末在 850℃煅烧 1h 制备了 $Al_4B_2O_3$ 纳米线，晶须长度约 2μm，直径约 0.1μm。

制备硼酸铝晶须的方法较多，从工艺上大致可以分为气相法、熔融法、烧结法、助熔法、高温熔剂法、水热法和固体粉末法等几种。

1. 气相法

气相法是利用卤化铝蒸气和氧化硼，蒸气通过水蒸气在 1000～1400℃高温下反应制取硼酸铝晶须。

2. 熔融法

熔融法是将氧化铝和氧化硼在高温下熔融、冷却生成硼酸铝晶须。

熔融法又可分为内部熔融法和外部熔融法。

（1）内部熔融法　将氧化铝或者在高温下生成氯化铝的化合物与氧化硼在 1200～1400℃下反应，氧化硼同时起助熔剂的作用，最终得到硼酸铝晶须。该法能得到大尺寸的晶须，并且，由于氧化硼起助熔剂的作用，使生成的晶须溶解、收率降低。

（2）外部熔融法　在 1000℃以上，在氧化铝和产生氧化硼的原料中加入与反应无关的助熔剂（如碱金属氧化物、硫酸盐或碳酸盐），在 1000～1200℃成长为晶须，反应后用水处理，除去助熔剂，分离出晶须。此法较熔融法和气相法的反应温度低、能耗低、收率高。

Ogawa Jtmlchi 等通过在 1200～1600℃下加热氧化铝、氧化硼和 0.1%～10%（质量）的氧化铁制得高长径比的硼酸铝晶须，在制备过程中 Al_2O_3 ∶ B_2O_3 的物质

的量之比为（9～1）∶(2.5～1)。由于气相法在工业生产中操作较困难，而熔融法的制备温度又太高，较难达到要求，工业生产硼酸铝晶须一般很少采用气相法和熔融法。

3. 烧结法

烧结法是将氧化铝和氧化硼的混合物在一定温度下烧结一定时间而得到硼酸铝晶须的方法。隗学礼等用含铝化合物和含硼化合物为 Al∶B=(2～4.5)∶1（物质的量之比，下同）时，加入 20%～40%（质量）的硫酸盐或碱金属氯化物组成的烧结剂。在 900～1300℃ 下反应 30min～4h，然后将反应产物水解、过滤、干燥，从而制得质量良好的硼酸铝晶须。

4. 助熔法

助熔法是在供氧化铝和供氧化硼的物质中加入助熔剂来生产硼酸铝晶须，工艺流程如图 9-1 所示。

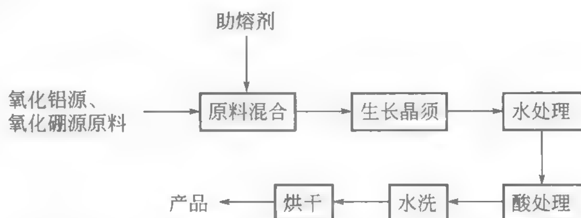


图 9-1 助熔法制取硼酸铝晶须的工艺流程示意

氧化铝源的成分是能够在反应中转化成氧化铝的物质，使氧化铝全部参加反应，反应完成后不残留氧化铝，保证硼酸铝晶须的纯度。可作氧化铝源的物质有硫酸铝、硝酸铝、氯化铝、硫酸铝钠（钾）等。

氧化硼源的成分是能够在反应中转化成氧化硼的物质，可供选用的有硼酐、硼酸、四硼酸钠、焦硼酸钾等。

助熔剂是用来降低系统的熔融温度，可供选用的助熔剂有许多，但必须满足以下条件：熔融时黏度低，能阻止生成的晶须分解。研究表明，助熔剂可以选用碱金属硫酸盐、卤化物、碳酸盐和硝酸盐等。

将铝源和硼源的化合物按照 $n(\mathrm{Al})/n(\mathrm{B})$ 为 6/4～9/2 配料，并加入助熔剂。助熔剂加入量为硼、铝混合物质量的 30%～80%。三者粉碎、混合均匀。置于坩埚内，放入高温炉以 2～50℃/min 的速度升到 900～1200℃，反应 30min 到 8h，然后冷却出料。物料用 1mol/L 的盐酸煮沸，溶去助熔剂，再加水洗涤晶须，并用倾析法分离残留物，烘干后得产品。制得的 $9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$ 晶须直径在 0.5～5.0μm，长度在 10～100μm。

在此法中，影响晶须的长径比的主要因素是助熔剂。助熔剂种类和用量对晶须都有直接的影响。影响晶须收率的主要因素是铝、硼的物质的量比。铝、硼物质的

量之比越大，晶须的收率越高，铝、硼物质的量之比在4～4.5时，硼酸铝晶须的收率在95%～99%。

有研究认为，体系中加入一点杂质或添加剂（如镍、铅化合物等）有利于硼酸铝晶须的生成，对晶须产量的提高、长径比的提高均有益处。

5. 高温熔剂法

赵铭姝等应用高温熔剂法在1280～1320℃下，氧化硼和氧化铝的配比为1∶4.5。熔剂加入量为70%（质量）的条件下，恒温9h反应制得硼酸铝晶须，在此最佳工艺条件下制得的晶须长径比为50～100。他们的研究认为，反应温度、氧化硼和氧化铝的物质的量之比及恒温时间为高温熔剂法制备硼酸铝晶须的主要影响因素。WadaH等在制备硼酸铝晶须的研究中发现。在加入一定的助熔剂，$Al(OH)_3$、H_3BO_3、KCl在B/Al=(1/2)～(3/7)，KCl/(Al+B)=(10/10)～(40/10)时制备的硼酸铝晶须，质量不如用$Al_2(SO_4)_3$、H_3BO_3、K_2SO_4在B/Al=2/8、K_2SO_4/(Al+B)=10/10时而制得的硼酸铝晶须，且后者生产过程中无副产物生成。说明在晶须的生产制备过程中，含铝化合物的种类、含硼化合物的种类，B/Al比例及助熔剂的种类、用量等都直接影响到晶须的质量和收率。

（1）在高温熔剂法制晶须过程中，反应温度、原料配比、恒温时间、熔剂A的加入量对晶须产率有相互制约作用，而反应温度与熔剂加入量为最显著的影响因素。

（2）高温熔剂法生长硼酸铝晶须的最佳工艺条件：反应温度在1280～1320℃；氧化硼和氧化铝的配比是1∶4.5；恒温时间约为9h，熔剂加入量为70%。

（3）在最佳工艺条件下制得了长径比为50～100的硼酸铝晶须。

6. 水热法

水热法制取硼酸铝晶须首先制取硼酸铝凝胶然后对凝胶进行水热处理，工艺流程如图9-2所示。



图9-2 水热法制取硼酸铝晶须的工艺流程

铝盐选择在水中有较大溶解度的铝盐，如硫酸铝、硝酸铝等；硼酸盐则可以选择硼酸铵、硼砂等。将它们配制成8%～10%（质量）的溶液，在强力搅拌下，生成稠凝胶，并多次过滤、洗涤。将呈中性的硼酸铝的凝胶放入高压釜中，加热到450℃，在35MPa下保持一定时间，然后降至室温。料浆过滤，用热水洗涤，干燥得硼酸铝晶须。在此条件下制得晶须为$9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$，直径为1～5μm，长度在20～20μm，硼酸铝的收率在96%。为了进一步增长晶须，可以在保持温度和压强6h后再冷却，这样所获得的晶须大部分直径在2～20μm，长度在150～500μm，收

率达到97%。

Ogawa Juniehi等研究由氧化铝或含铝化合物、氧化硼或含硼化合物在Al_2O_3与B_2O_3的物质的量之比为（9～1）∶（2.5～1）的条件下，和0.1%～10%（质量）的氧化铁先制成硼酸铝凝胶颗粒，然后加热凝胶颗粒而制得硼酸铝晶须，此晶须在塑料、金属、陶瓷中的分散性良好。文献报道将铝盐和硼盐配制成8%～10%的浓度，在强力搅拌下生成凝胶，并通过数次过滤洗涤后，将呈中性的硼酸铝凝胶放入热压釜中，密闭加热到450℃，同时排放过量的蒸气，压强保持在35MPa。在此条件下保压至室温，然后将料浆过滤。用热水洗涤、干燥得到硼酸铝晶须，晶须直径1～5μm，长度20～200μm，收率达到96%。

中国科学院金属所采用液相生长法，以铝盐作铝源，以硼酸作硼源，加适量催化剂，在适当配比下混合，在一定条件下进行化学反应，生成硼酸铝晶须，晶须的直径为1～10μm，长度为100～300μm，可以根据制备工艺条件调整晶须直径、长度。

7. 固体粉末法

固体粉末法是制备硼酸铝晶须的一种较好的新技术。因为其他方法一般都需要较高温度及一些特殊设备，给晶须制备、生产和应用造成一定困难。而本方法用普通热处理炉，在较低温度下就可以制备出硼酸铝晶须。具体方法为：在粉末原料铝粉和B_4C粉中加入适量催渗剂、填充剂，放入封闭的罐中，采用5kW电阻坩埚炉加热，升温至950～1150℃（目前制备$Al_{18}B_4O_{33}$晶须一般温度均高于1200℃），保温3～4h即可在接受板上得到晶须。

在化学热处理中，利用固体粉末法渗金属时，会产生气相原子而渗入金属表面。本实验粉末中采用了少量的卤化物作为活化剂，当加热到一定温度时。该活化剂便与铝粉、B_4C等物质产生金属卤化物。易于气化产生活性铝原子与硼原子，其扩散到接受板发生反应，产生硼酸铝晶须。接受板并未与催渗剂接触，却可形成晶须，显然是催渗剂中气体通过扩散而形成晶须的。由于金属卤化物分解温度较低，因此在较低温度下形成晶须。

加热温度对晶须生长、形貌影响很大。温度低于950℃不能形成晶须，这是因为催渗剂中反应不剧烈而产生活性铝、硼原子及气体量均少。根据气相沉积理论，成核速率与气体浓度有很大关系，晶须生长也是形核长大过程，气体浓度由于温度低而低，则形核率亦低甚至无法形核；温度过高，有大量硼、铝活性原子，可以高速形核。在接受板上可处处形核，反而不易长成晶须而易形成颗粒状。因此，在制备晶须时必须有合适的温度范围，且可通过控制温度来控制晶须的长短与形状。加热温度对晶须的生长与形貌有极大的影响，合适的加热温度为950～1150℃。

三、发展前景

不断发展的高新技术对材料使用性能的要求越来越高，在对新型复合材料的开

发研究和性能改进过程中，作为重要增韧补强材料之一的晶须的研制和应用受到相当的重视。在目前研制的数种晶须中，硼酸铝晶须由于具有令人瞩目的高性能价格比而越来越受到人们的青睐。硼酸铝晶须的性能可与 SiC 晶须、Si_3N_4 晶须等高性能晶须相媲美，且原料便宜，仅为 SiC 晶须或 Si_3N_4 晶须价格的 1/30～1/10，制造工艺相对简单。故硼酸铝晶须应用和研究受到了众多国家重视。

日本 1987 年开始研究。1991 年建立 10t 的生产车间，1995 年就形成了 200t 的生产规模。

随后，中国科学院金属研究所也开展了研究，但没有商品化。近年来，日本已逐渐完善了硼酸铝晶须的生产，中国科研与生产部门也规模化生产了硼酸铝晶须，其特性参数如下：酸碱度 pH 值 5.5～75，纤维直径为 0.5～1.0μm，纤维长为 10～30μm，密度 7.93g/cm^3，比表面积 23m^2/g，线膨胀系数 4.2×10^{-6}/K，莫氏硬度 7，抗拉强度 7.97GPa，弹性模量 400GPa。

自 1994 年起，中国科学院青海盐湖研究所的有关科研人员即开始了硼酸铝晶须的合成制备工艺实验，并在青海省科委的资助下，于 1998 年完成了硼酸铝晶须新材料研制的全部试验性工作。由于硼酸铝晶须产品的生产和应用对我国系列产品的升级换代和提高企业经济效益等方面都具有现实的或潜在的巨大促进作用。1999 年国家计划委员会将百吨级硼酸铝晶须生产线建设列入“当前优先发展的高技术产业化重点领域指南”和 1999 年度高技术产业化推广项目。当年，在青海省计划委员会的支持下，中国科学院青海盐湖研究所和青海省投资公司以技术-资金入股方式成立青海海兴科技开发有限公司，进行硼酸铝晶须工业性实验和下游产品开发。

我国具有丰富的明矾 [$K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$] 产品，同时在青海察尔汗盐湖蕴藏大量的硼资源。利用明矾作为硼酸铝晶须制备的铝的供给物，盐湖产品硼酸作为硼的供给物，用 K_2SO_4 作为助熔剂进行硼酸铝晶须的制备研究，不仅可以制备高附加值的硼酸铝晶须，同时可以利用明矾生产高纯度的 K_2SO_4，使明矾资源得以综合利用。

1. 硼酸铝晶须在聚合物中的应用研究

(1) 硼酸铝晶须的表面改性　硼酸铝晶须改性聚合物基复合材料性能的好坏，除与基体和晶须本身的性能、复合材料的加工工艺、设备等有关外，晶须的表面处理也是关键。目前，用硼酸铝晶须改性金属基（铝基材料为多）复合材料的界面问题已逐渐成为研究晶须改性铝基复合材料的重点。而有关硼酸铝晶须改性聚合物基复合材料的相关界面问题的研究文献报道还相当少。

为了改善硼酸铝晶须和聚合物之间的界面粘接状况，一般多使用偶联剂改性硼酸铝晶须。其中，以硅烷偶联剂使用较多。Fujii Tadashi 等在研究用硼酸铝晶须改性芳香族聚酰胺时。用硅酸酯和氨基硅烷处理晶须，然后水洗、干燥后使用。Kanabara Hajime 研究的处理硼酸铝晶须的方法则是将 $9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$ 晶须在 γ-氨基

丙基三乙氧基硅烷（KH-550）的甲醇溶液中搅拌15min，分离、干燥后备用。虽然在应用硼酸铝晶须时大部分人都用硅烷偶联剂对晶须进行处理后使用，但偶联剂与晶须间的表面改性作用原理尚不清楚，改性效果也并不理想。目前的研究还不能使硼酸铝晶须的优异性能在聚合物基复合材料中得到充分发挥，在改善硼酸铝晶须和聚合物的界面状况方面尚需进行大量研究。

（2）硼酸铝晶须在改性热固性树脂中的应用　将硼酸铝晶须填充到热同性树脂中，可以明显地改善树脂的力学性能、耐热性能、耐电解质腐蚀等性能。Tanabe Takahiro 等用由双酚 A 和双酚 A 环氧树脂反应而成的线性环氧树脂（其相对分子质量为72500）。双酚 A 线性酚醛环氧，双酚 A 线性酚醛等组成的热固性树脂和硼酸铝晶须制成一种用于印刷电路板中的金属包覆材料。将这种材料包覆在铜箔上，在140℃干燥5min，然后热压成板，其绝缘层的线膨胀系数只有 1.5×10^{-5}/K，剥离强度达到1.0kN/m，同时还具有良好的抗热焊性能和耐电解质腐蚀性能。Yamamoto Kazunori 等的研究也是利用环氧-酚醛树脂和硼酸铝晶须制成一种绝缘的树脂漆，用在薄且高密度的多层印刷电路板中。多层印刷电路板中加入硼酸铝晶须还可以提高聚合物绝缘板的耐湿热性能。

Kyono Shigeo 研究用硼酸铝晶须改性环氧树脂，得到的混合料具有较长的储存期。混合料可在40℃下存放25天。在120℃下的固化时间为60min，固化后制件的玻璃化温度为206℃。在220℃时的裂解时间为10min。Kanbara Hajime 将100份环氧树脂（Epikote828）、86.4份 Epiclon B570、0.2份 Curezol 2E4MZ 组成的合金100份。加入10份 $9Al_2O_3\cdot2B_2O_3$ 晶须混合后，分别在80℃和150℃下固化一段时间，制得的制件的性能与未添加 $9Al_2O_3\cdot2B_2O_3$ 晶须和添加 Al_2O_3 晶须制件的性能见表9-4所列。

表 9-4　晶须对环氧树脂复合材料性能的影响

材　料	弯曲强度/MPa	弯曲模量/MPa	拉剪强度/MPa
未加晶须	0.9	3.3	12
添加硼酸铝晶须	1	4.3	13
添加氧化铝晶须	0.9	3.9	12

将硼酸铝晶须添加到光固化树脂中，同样也可以有效地改善制件的性能。Tamura Yorikam 等研究了一种用于立体平版印刷的树脂混合物。他们将10%～70%（体积分数，下同）的精细铝颗粒（平均直径3～70μm）和硼酸铝晶须（直径0.3～1μm，长度10～70μm。长径比10～100）用硅烷偶联剂处理后加入到光固化型树脂中，制备的试样固化后性能见表9-5所列。

表 9-5　硼酸铝晶须改性光固化型树脂性能

拉伸强度/MPa	伸长率/%	弯曲强度/MPa	弯曲模量/GPa	热变形温度/℃	体积收缩率/%
83	1.3	138	22.8	≥300	1.8

（3）硼酸铝晶须在改性热塑性树脂中的应用　硼酸铝晶须添加到热塑性树脂体系中主要是改善材料的力学性能、耐磨性、表面性能、透明性、耐湿热等性能，用硼酸铝晶须改性的热塑性树脂主要有尼龙、聚碳酸酯、ABS、聚氯乙烯、聚烯烃、聚酮、聚酯和 PMMA 等。Tabuchi Akira 等研制了一种用于印刷电路板中的硼酸铝晶须改性聚苯乙烯复合材料。这一材料是用 15 份间同立构聚苯乙烯、45 份聚醚聚酰亚胺、10 份苯乙烯共聚物和 30%（质量）的硼酸铝晶须制备而成，材料的介电常数为 3.77，悬臂梁冲击强度达到 240J/m²。热变形温度达到 19℃。线膨胀系数为 3.2×10^{-5}/K。Rada Heihachim 等的研究则主要是利用硼酸铝晶须改性苯乙烯聚合物的透明性和机械强度，他们将直径为 0.05～15μm、长度为 2～100μm、长径比不小于 5 的硼酸铝晶须添加到聚苯乙烯中，制得的复合材料表现出良好的透明性，雾度为 2.1%，而且材料成本低廉。Osame Satoshi 等对硼酸铝晶须添加到包装用薄膜中的研究也证明，硼酸铝晶须的加入能使原本不透明的薄膜透明性得到改善。使之变得半透明。

Maehida 等将 100～250 份硼酸铝晶须添加到 100 份尼龙树脂（PA）中，发现制得的试样模压收缩和翘曲形变均变小了，并且制件具有良好的外观，其力学性能见表 9-6 所列。Takeda Fadashi 等在对硼酸铝晶须改性防火尼龙复合材料时发现，硼酸铝晶须的加入不仅能改善复合材料的力学性能，还可以提高材料的抗电弧性。

表 9-6　硼酸铝晶须改性 PA 的性能

拉伸强度/MPa	弯曲强度/MPa	弯曲模量/GPa	悬臂梁冲击强度/(J/m²)
210	330	23	60

Ishii Kezuhiko 等在研制芳香族聚碳酸酯膜塑料的过程中发现，加入 5%～50%（质量）的硼酸铝晶须后，不仅复合材料的机械强度能得到提高，同时制件还具有良好的外观，加入晶须后其拉伸强度达到 72MPa，弯曲模量达到 3.9GPa。Okuzono Toahiaki 研究将各 50 份的双酚 A 聚碳酸酯和 ABS 树脂、0.5 份钛、15 份硼酸铝晶须（直径 0.5～1.0μm）熔融捏合，挤出造粒后，在 280℃注射成型，得到试样表面光泽度为 65%，弯曲强度和模量分别为 105MPa 和 6GPa，缺口冲击强度为 70J/m²，同时复合材料还具有较高的硬度、良好的抗落重冲击性和外观，适合用于电话等家用产品的制造。

有人对硼酸铝晶须改性 PVC 树脂进行了研究，他们先将含水的 $9Al_2O_3\cdot2B_2O_3$ 晶须用硅酸钠处理，干燥后形成硅胶层，然后再用 KH-550 处理晶须，之后将 125 份硼酸铝晶须、100 份 PVC、硬脂酸单甘油酯 0.5 份、聚乙烯蜡 0.5 份、顺丁烯二酸二丁基酯 3 份制成试样，试样性能及未添加硼酸铝晶须的性能见表 9-7 所列。

表 9-7　硼酸铝改性 PVC 性能

材料	弯曲强度/MPa	弯曲模量/GPa	单梁冲击强度/(J/m²)
添加晶须	62	6.7	33
未添加晶须	45	3.1	62

有研究表明，在硼酸铝晶须表面涂覆一层导电涂层（如氧化锡涂层），可使硼酸铝晶须显示导电性。这样就可以使硼酸铝晶须在不同导电性要求场合下满足不同的导电要求。由于硼酸铝晶须尺寸细小。可以均匀分布在制件中，因此可以用它来制造精密细小零件。往合成树脂中加入一定量的硼酸铝晶须可以有效地改善复合材料的耐磨性，降低摩擦系数，同时还可以减小耐磨材料的磨耗，在这方面已经有硼酸铝晶须改性齿轮、轴承等耐磨材料的应用。已经有研究表明，在高尔夫球的固体核心上涂覆一层由离子键树脂和硼酸铝晶须制成的混合物。可以使高尔夫球的耐冲击性和耐磨性得到明显提高。

有文献报道，将硼酸铝晶须加入到热塑性树脂中，对树脂的形态还会产生相当大的影响。有人在研究将硼酸铝晶须加入到丙烯腈/聚酰胺（SAN/PA6）树脂中对树脂形态的影响时发现，当体系中 SAN 为主体组分时，SEM 研究显示 PA6 与晶须呈连续相结构，即此时体系呈现共连续形态结构：而当体系中 PA6 为主体组分时，体系就没有出现共连续的结构形态，也即此时 SAN 相不连续。他们的研究还发现。晶须间的相互作用在 PA6 相中比在 SAN 相中强烈得多；当 SAN 为主体组分时，体系的共连续结构形态在高剪切速率下不稳定。Pets-son 等认为这是由于各组分的流变性不同造成的。另外，有人在研究硼酸铝晶须改性导电聚合物时，通过 SEM 研究分析发现，不导电的硼酸铝晶须加入到不同种类的树脂中，这些树脂体系均呈现两相结构形态；聚合物和填料晶须间的界面粘接、聚合物间的黏度比对体系的形态起着相当大的影响作用，这两个因素同样也影响着材料的导电性。他们的研究发现，硼酸铝晶须加入到 POT/LDPE 中，体系的形态发生改变。电导率增大几个数量级；而将硼酸铝晶须加入到树脂中，材料的导电性几乎没有发生变化。但将硼酸铝晶须加入到 POT/PMMA 中，材料的导电性还稍有下降。

（4）硼酸铝晶须在医学中的应用　在医学上。硼酸铝晶须可用于制造牙科复合材料，有人用聚碳酸酯和硼酸铝晶须制备了一种用于牙科的水硬型凝结材料，他们将 40%（质量）的硼酸铝晶须加入到聚碳酸醇胶泥中，在聚四氟乙烯模具中室温硬化 30min 制成产品试样。将试样置于 37℃水中 48h 后，试样性能及未添加晶须的性能见表 9-8 所列。

表 9-8　硼酸铝晶须对力学性能的影响

材料	压缩强度/MPa	单梁冲击强度/(J/m²)
添加晶须	93	17.9
未添加晶须	64	5.3

唐立辉等还研究用硼酸铝晶须改性几种主体为含末端烯键的丙烯酸酯类聚合物，发现用硼酸铝晶须改性后的树脂复合材料的径向拉伸强度和压缩强度均有提高。

2. 展望

硼酸铝晶须是一种新型的高性能价格比的晶须。在改性聚合物基复合材料的应用中，不仅可以提高复合材料的力学性能，改善耐磨损性、耐热性、表面状况及电性能等，已经在印刷电路板、光学传感件、声学零件、耐磨材料、家用产品等方面得到应用，随着对其改性复合材料研究的不断深入，应用前景是相当乐观的。

但是，由于对硼酸铝晶须与聚合物基体间的界面状况还不太了解，晶须的表面改性效果还不尽如人意，虽然它本身具有优良的性能，但现在还不能使硼酸铝晶须的优良性能在聚合物基复合材料中得到充分的发挥，复合改性后效果不显著。为此，还应对晶须的表面改性进行大力研究，综合考虑基体树脂和晶须材料表面之间的物理附着、缩水反应和配位反应，及采用多种相应的偶联剂进行复配可能是较为理想的方法。另外，晶须在使用中由于搅拌、混合、挤出注射等过程会造成折断，而晶须的长径比又是影响复合材料性能的关键因素。如何改进晶须-树脂基复合材料的加工工艺性，及进一步降低晶须的生产制造成本也是今后重要的研究方向。

3. 硼酸铝晶须的开发前景

硼酸铝晶须是新型无机添加增强材料，目前已在以下四大方面探讨了其应用的可能性。

(1) 轻金属基复合材料　主要在研制铝基、镁基和铝镁基的硼酸铝晶须增强复合材料。研究了硼酸铝晶须添加后对金属的断裂行为、高温强度、弯曲强度、热工机械强度等的影响。表明硼酸铝晶须对烧结材料的防腐性能和硬度等方面都有很强的增强作用。还可提高镁基合金发动机燃油效率，减少合金的宏观缺陷。硼酸铝晶须在液态合金过滤器、切削工具及压缩机叶片和航空工具等方面也有应用。

(2) 聚合材料　硼酸铝晶须可用于制造高焊接强度有机聚合物，具有高弹性热膨胀系数、热稳定及耐化学腐蚀的聚合物；高机械强度、低介电常数及正切损耗电子部件用聚合物高韧性塑料树脂，耐磨损轴承用树脂，液晶聚酯复合物；具有长适用期和硬化成分的热阻环氯树脂聚合物、电导树脂复合材料等。

(3) 陶瓷、玻璃、纤维　硼酸铝晶须本身就是一种纤维材料。它用在铁电陶瓷、高频线路板上，具有良好成塑性能的陶瓷纤维，在具有高摩擦系数的非石棉摩擦材料，非水电解液分离用非织纤维，线路板用玻璃陶瓷、轻质陶瓷、低介电常数陶瓷中的反玻璃化抑制剂和多孔陶瓷等的制造方面有较多的应用。

(4) 涂料及其他　硼酸铝晶须可用于制造无机涂层建筑材料、防火材料、催化剂载体，含防锈涂层的低镁电损耗单向硅钢片、抗氧化电导粉末，逆向材料，具有化学稳定性的高张力涂膜等。

总之，硼酸铝晶须的上述优良性质和广泛用途，使其系列产品的开发对于我国多种产品的升级换代、提高经济效益和增强国防实力具有重要意义。可以相信，随着应用领域的不断拓展，硼酸铝晶须的前景非常广阔。

第三节　硼酸镁晶须

一、特性与用途

硼酸镁晶须又称为焦硼酸镁晶须，分子式为 $Mg_2B_2O_5$，相对分子质量为150.23，外观为白色蓬松状固体，显微镜下为纤维状单晶体。具有优越的力学性能和耐高温，耐强碱，微溶于水，水溶液呈中性，能很好地分散在有机和无机溶液中，可做进一步表面处理。硼酸镁晶须性能指标见表 9-9 所列。

表 9-9　硼酸镁晶须性能指标

性　　能	指　　标	性　　能	指　　标
$Mg_2B_2O_5$	98%	弹性模量/℃	1000
纤维直径/μm	0.5～2	水分/%	<1
相对密度	2.91	外观	白色粉末
熔点/℃	1360	纤维长度/μm	10～50
拉伸强度/GPa	3.92	莫氏强度	5.5
耐热性/GPa	264.6		

1. 性能特点分析

作为新型材料的硼酸镁晶须，有着同类晶须无法比拟的性质。作为继硼酸铝晶须成功开发后的又一种高性价比的晶须，硼酸镁晶须自首次开发成功以来，因其显著特点而备受关注。

(1) 原料易得，成本低廉　硼酸镁晶须合成原料水氯镁石和硼酸均是盐海湖初级产品，市售价格相当便宜，从而使得硼酸镁晶须的价格仅为碳化硅晶须的1/30～1/20，成为继硼酸铝晶须之后的又一廉价晶须。

(2) 具有环保性质　硼酸镁晶须本质上是无机盐，不同于传统的碳化硅、氮化硅晶须，因而在环境中可以自己降解，与环境友好，具有良好的环保性质。

(3) 界面性质优异　硼酸镁晶须能很好地分散在有机或无机溶剂中，易于进一步表面处理，且添加在金属、聚合物中相溶性好。而同为廉价晶须的氧化锌、钛酸钾和硼酸铝增强铝、镁基金属材料后，会发生界面反应，破坏晶须本身的基本结构，起不到增强作用。

(4) 工艺简便，易于实现工业化　诸多晶须产品的开发由于其合成条件苛刻，操作难度大，限制了产品的工业化实施，而制备硼酸镁晶须所需的高温马弗炉、喷

雾干燥器均是化工常见设备，是硼酸镁晶须工业化的重要保证。

然而，目前开发的硼酸镁晶须合成工艺，或由于技术保密，或因技术本身存在的不足，使得硼酸镁晶须的研究仍处于实验阶段。因此，开发良好的合成工艺，配合西部盐湖开发利用，使硼酸镁晶须走向工业化道路是目前急迫的任务。

硼酸镁晶须是一种尺寸为 20～50μm、直径为 0.5～2.0μm 的针状晶体，由于其尺寸细小，无缺陷，具有相当高的弹性模量和强度，所以显示出超强的增强与填充能力而被用在金属、塑料、陶瓷、高分子等复合材料上。自 20 世纪 80 年代日本研制出晶须状硼酸镁以来，人们对这一新型增强材料的认识不断加深并发现它的许多优点。

2. 用途

硼酸镁晶须力学性能、化学性能极稳定，电绝缘和绝热性能优越，可以广泛应用于铝镁基复合材料和工程塑料中。

硼酸镁晶须在增强复合材料中显示出良好的增强性能，可利用其轻质、高韧、耐磨、耐腐蚀的特点，在很多领域找到其利用价值。

① 汽车中发动机活塞、压缩机汽缸、离合器等部件。

② 耐磨部件上，如滑轮、轴承及体育用品；其增强的工程塑料适宜制作精小的零部件和超薄部件，如手表、照相机等的内部塑件。

③ 硼酸镁晶须增强塑料成型流动性好，接近于无填充的树脂，晶须可达到部件的任意角落，并且表面平洁光滑，成型精度高，部件尺寸稳定性强。

应用于铝基、镁基合金增强；塑料复合材料增强；陶瓷复合材料增强；高分子材料增强。可以在航空航天材料、建筑、机械、桥梁、汽车、高分子材料等领域具有广泛的用途。作为增强添加剂，具有优良的力学性能，可以增强产品的韧性：适用于铝、镁、合金和工程塑料中：作为增强塑料添加剂，硼酸镁晶须比钛酸钾晶须具有更高的强度，适合制作精小零部件，是很好的增强增韧材料：例如汽车中发动机活塞、压缩机汽缸、离合器等部件；耐磨部件上，如滑轮、轴承及体育用品；其增强的工程塑料适宜制作精小的零部件和超薄部件，如手表、照相机等的内部塑件。

硼酸镁晶须耐强碱，在溶剂中具有良好的分散性，适合进一步表面处理。硼酸镁晶须结构完整、性能优越，被认为是 21 世纪最具发展前景的新材料之一。

二、合成工艺

20 世纪 50 年代，硼酸镁晶须作为天然矿物“suanite”在韩国南部首次被发现，研究表明是以单晶晶须团块形式存在；60 年代合成了具有片状和棱柱结构的硼酸镁晶体；70 年代合成了具有单晶和三晶结构的硼酸镁晶体；80 年代，日本四

国工业技术研究所合成了具有针状结构的硼酸镁晶须，并研究了合成条件对晶须形貌的影响；90年代，中日合作开发出以廉价的海盐化工产品合成硼酸镁晶须的工艺；21世纪已经成功地合成了准一维纳米硼酸镁晶须，如纳米棒、纳米线等。

硼酸镁晶须主要作为复合材料增强剂，此外，由于其具有轻质、高韧、耐磨、耐腐蚀等特点，可作为摩擦材料、过滤材料、电池隔膜、绝缘以及耐热材料等。同其他晶须材料相比，硼酸镁晶须具有价格低廉的优势，已经发展为当今复合材料最具应用前景的晶须材料之一，因此合成工艺受到极大关注。

目前，硼酸镁晶须的制备主要采用高温熔盐法、微波固相法、水热前驱体法、溶胶-凝胶法、化学气相沉积法等。

1. 高温熔盐法

高温熔盐法亦称为高温助熔剂法，它是目前合成硼酸镁晶须最普遍且已工业化的可行方法。此方法是以镁源化合物与硼源化合物为主要原料，镁源有氧化镁、氢氧化镁或镁的无机盐如硝酸镁、碳酸镁、氯化镁等，硼源主要有硼酐、硼酸和硼酸盐如硼砂。镁源和硼源可以是上述中的一种或其中两种的混合。以氯化钠、氯化钾、氢氧化钠、氯化钙、硫酸钾等为助熔剂，硼酸镁或氢氧化锰为晶种，配浆后喷雾干燥，再经烧结（600～1000℃）、浸溶、水洗、烘干而获得硼酸镁晶须。其一般工艺流程为：镁源化合物盐、硼源化合物、助熔剂→配制浆液→喷雾干燥→烧结→洗涤→干燥→浸溶→产品（图9-3）。



图9-3　硼酸镁晶须制备工艺

李慧青等利用熔盐法，以氯化镁、硼酸、氢氧化钠、氯化钠为原料，合成出长20～50μm、直径1～2μm的硼酸镁晶须。靳治良等以氯化镁、硼酸、助熔剂（氯化钠、氯化钾中的任何一种或氯化钠、氯化钾分别与氢氧化钠共同作为助熔剂）为原料，制备出长度为10～50μm、直径为0.5～2μm的硼酸镁晶须。边绍菊等以六水氯化镁、硼砂为反应物，氯化钾做助熔剂，通过高温助熔剂法在不同镁硼配比区域制备出尺寸和形貌不同的硼酸镁晶须，直径0.5～20μm，长30～500μm。刘启波等以氢氧化镁、硼酸、助熔剂（可选用氯化钠、氯化钾、溴化钠、溴化钾、氟化钠、氟化钾、氯化锂、溴化锂中的一种或其中2～3种混合）为原料，研磨混合后，升温熔融、冷却、洗去助熔剂、提纯干燥得到硼酸镁晶须。

胡克伟等针对目前高温固相合成法制备的硼酸镁晶须产品长径比低、工艺较复杂的缺点，于2005年开发出一种类溶胶-浸渍混合、高温熔融新方法和新工艺，以

青海吉乃尔盐湖中经酸化制得的硼酸和从该盐湖中结晶出的水氯镁石为原料，经类溶胶-浸渍法混合，在900℃、10h的条件下合成出长度为30μm、长径比达30～50、纯度超过98%的硼酸镁晶须。

杨建元等提出一种低温制备前驱体，在助熔剂存在下，高温熔融合成硼酸镁晶须的新方法。它是将硼酸、氯化镁、烧碱按一定比例于水溶液中反应生成硼酸镁化合物沉淀，过滤得到前驱体，将NaCl或NaCl与KCl组成的助熔剂与该前驱体混合，加入由甲醇、乙醇、水或它们的混合溶液，浸渍、搅拌、混合，然后将混合物于500～900℃高温反应5～10h，冷却，用水洗涤、干燥，最后得到长度为100～150μm、长径比大于100的硼酸镁晶须。

高温熔盐法属于固相合成方法，具有原料易得、成本低廉、技术成熟等特点，适宜工业化生产。但合成出的硼酸镁晶须长径比较低、工艺较复杂，其产物中往往混有团块杂质，会严重影响晶须形貌及性能。助熔剂法合成硼酸镁晶须的生长机理目前尚未做过系统的研究，对晶须形貌及尺寸尚不能达到有效控制，若要获得高品质的晶须有一定难度。

高温助熔剂法制备硼酸镁晶须，主要存在着反应体系与过程复杂，产物中往往混有团块杂质；用$MgCl_2 \cdot 6H_2O$-$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$体系时，会逸出氯化氢气体，造成严重的炉体腐蚀；混料过程中大量出水，并由于静置分层，不同部位可能出现不同的化学组分；助熔剂法合成硼酸镁晶须的生长机理目前尚未做过系统的研究，对晶须形貌及尺寸尚不能达到有效控制，若要获得高品质的晶须尚有一定难度。水热法制备硼酸镁晶须时要求条件控制较为苛刻，目前只是水热得到碱式硼酸镁晶须，需要进一步煅烧而得到硼酸镁晶须，还不能一步水热得到硼酸镁晶须；水热合成硼酸镁晶须的生成机理目前尚不明确。微波固相合成必须利用加热介质氧化锌才能达到反应所需的温度，且反应完毕还需将晶须产物和加热介质氧化锌分离，增加了工艺的复杂性；由于利用此法合成硼酸镁晶须的研究开展不多，目前尚缺乏系统研究；缺乏大型工业化微波炉反应器，阻碍其工业规模生产：利用溶胶-凝胶法只获得了硼酸镁粉体和纳米棒，还未获得大长径比的硼酸镁晶须，对该方法用于制备硼酸镁晶须还需要进一步的深入研究。化学气相沉积法是目前合成一维或准一维纳米结构经常使用的方法，但它存在的主要问题是需要在特定保护气氛下进行，合成温度较高，并且生产规模相对其他方法较小。

针对制备技术存在的问题，应加强对各种制备方法和技术的深入理解，并对其进行对比，找出一种或几种制备条件温和、工艺条件与参数容易控制、能耗较低、后续处理简便的方法进行推广应用；由于硼酸镁晶须存在着单晶、三晶两种形态，应对硼酸镁晶须进行系统的微观分析和测试表征，进而深入研究各种制备条件下硼酸镁晶须的生长机理；为了对硼酸镁晶须的尺寸与形貌进行有效控制，应深入探讨各种添加剂（助熔剂、品种、晶型控制剂、溶剂等）在不同制备方法下的作用机

理，以及制备工艺条件与参数（如浓度、温度、气氛等）的优化等。目前主要是利用盐湖资源生产硼酸镁晶须，利用化工试剂制备硼酸镁纳米材料等，对利用菱镁矿直接制备硼酸镁晶须或一维纳米材料的研究较少，应根据各地资源优势，开发适合本地区资源条件的晶须制造技术。晶须制备过程中，一般会有未反应的反应物或其他非正确化学相的物质等杂质成分存在，产品中也会存在粉末、颗粒、团块等非晶须形态的杂质，因此需要进行晶须的分离纯化，才能得到完全纯净均匀的晶须；由于晶须直径微小甚至达到纳米级，且长径比大，很可能会团聚或纠集缠绕在一起，为了在应用中能均匀分散在基体中，必须进行有效的分散；为了能与基体材料进行有效结合，同时为了能进一步提高硼酸镁晶须的性能，还有必要对其进行表面改性处理。分离纯化、用于表面处理等在后处理技术中占有非常重要的地位，但目前的研究相对较少，还没有建立一套完善的后处理技术工艺和表征体系，这是几乎所有晶须类产品在制备与应用之间所欠缺的共性问题。因此，积极开展晶须后处理技术研究是一项迫在眉睫的工作并具有非常重要的意义。

2. 微波固相合成法

微波固相合成法是以氯化镁和硼砂为原料，氧化锌为加热介质，在微波辐射下发生固相反应得到硼酸镁晶须。汪海东等用该法合成得到了长度在几十微米左右的硼酸镁晶须，产物为纯硼酸镁晶须，无其他杂质，且均一性好。

与传统的高温固相合成法相比，该法反应速度快，只需 20min 左右，节省了时间和能耗。但该法必须利用加热介质氧化锌才能达到反应所需的温度，且反应完毕还需将晶须产物和加热介质氧化锌分离开来，增加了工艺的复杂性。相信随着工业化微波炉反应器的研制开发和分离纯化技术的进步，此方法或许能得到推广应用。

微波法与传统高温固相合成法的比较　多硼酸镁晶须的传统固相合成与微波固相合成条件分别列于表 9-10 中。由于反应物在室温状态下吸收微波辐射能力不强，因此实验中采用了强吸收微波辐射的氧化锌作为加热介质。若不利用加热介质，体系将不能达到反应温度，并使微波固相反应不能得到产物。由于常用测温方式热电偶不适于在微波炉内测量温度用（需屏蔽），我们采用熔点法对微波固相合成时反应物位置温度进行了估测，其方法如下：在一定微波输出功率下，微波加热 20min 后取出观察坩埚内物质是否熔化。由此估计反应进行时反应物位置的温度。微波炉中以氧化锌为加热介质，输出功率在总功率的 50%时，用 NaCl（熔点 804℃）和 K_2SO_4（熔点 1069℃）测定温度。此熔化结果显示，以氧化锌作为加热介质，其加热温度在 804～1069℃之间，而这一温度区间完全符合多硼酸镁晶须反应温度要求。从表中不难看到：应用传统高温固相反应，其完成反应所需时间为 6h，而微波固相反应仅需 20min，这说明微波固相反应中微波起到了一种意想不到的作用，使反应的速度大大提高，缩短了反应时间，提高了能量的利用率。

表 9-10 合成硼酸镁晶须条件

传统高温固相法				微波固相法				
反应物配比 Mg∶B∶Na	合成温度 /℃	反应时间 /h	产物	反应物配比 Mg∶B∶Na	加热介质	微波输出功率/W	反应时间 /min	产物
2∶3∶7	650	6	$Mg_2B_2O_6$	2∶3∶7	氧化锌	315	20	$Mg_2B_2O_6$

从微波合成实验中，我们可以看到其最大的特点是使反应速度大幅度提高，出现实验提速这一结果的原因可能基于以下两点。

① 在微波场的作用下，反应物受到微振荡和微搅拌作用，使反应物分子之间的碰撞频率急剧增加，促使反应加快。

② 加热介质的存在使反应体系在升温过程中对微波的吸收有了改变，也就是反应物由原来不吸收微波变成部分吸收微波，因而使反应速度加快。

采用微波辐射技术合成了硼酸镁晶须。实验表明，用微波法合成物质其反应速度快，与传统固相反应比较，前者大大降低了反应的能耗，而且产物具有较均匀、无杂相等特点。因此以微波辐射技术作为一种新的合成方法，将赋予合成化学以新的内容，同时也必将推动合成化学的发展。

3. 水热法

热法具有尺寸可控、温度低以及工艺简单等优点，是目前合成晶须和一维纳米材料的一种重要方法。因此，采用水热法大规模合成高纯度的硼酸镁晶须和一维纳米材料可能具有一定的优势。目前的水热法实际上是水热前驱体法，它是先利用水热法制备出具有纤维结构的前驱体——碱式硼酸镁，再将此前驱体进行煅烧而获得硼酸镁晶须或一维硼酸镁纳米材料。

藤吉加一等利用此方法成功合成出了碱式硼酸镁及硼酸镁纤维，以硼酸或硼砂及氢氧化镁、碳酸镁或氧化镁为原料，在100～400℃温度下水热搅拌，可得到长径比为30～100的碱式硼酸镁纤维。将碱式硼酸镁于600～1100℃高温脱水30min左右，重排得到硼酸镁长纤维。

李武等采用水热法，以氯柱硼镁石和蒸馏水为原料，在280℃±5℃的水热密封条件下，于密封的两舱容器内，合成出β-纤维硼镁石。

向兰等以无机镁盐及硼酸盐为原料，以无机碱为沉淀剂，首先在常温条件下进行共沉淀，然后通过水热反应得到碱式硼酸镁晶须，再采用中温焙烧方法进行物相转化和结构重组，制备出直径10～90μm、长度0.5～20μm、长径比10～200、形貌规则、粒径均一的硼酸镁晶须。

罗俊杰以$MgCl_2 \cdot 6H_2O$、$NaBH_4$为原料，采用水热法制备了硼酸镁$Ma_2B_2O_5$（H_2O）纳米线，其直径为30～150μm、长度为1～10μm。试验表明，水热温度较高时，得到的纳米线长径比较大，温度越低，纳米线越短，甚至得不到纳米线。浓度过高或过低都不利于纳米线的生长，只有在适宜的浓度条件下才能得

到比较理想的纳米线。以 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 和 $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ 为原料，在不同溶剂条件下还分别得到了竹叶状及带状的纳米硼酸镁。以乙醇为溶剂得到了竹叶状纳米结构，以水为溶剂却得到了纳米带状结构。尽管试验表明溶剂对最终产物具有决定性影响，但其内在的机理尚需进一步的研究。

水热前驱体法最大的优点在于不使用助熔剂、条件温和、得到的产品纯度高，几乎没有任何杂相，反应产物只需过滤、洗涤，操作处理简便。既节约原料，又可省却清除助熔剂的工序，从而大大降低成本，另外，两步反应收率均较高。因此，水热法有可能被作为一种低成本制备工艺而得以推广应用。

4. 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法是制备纳米材料的一种常用方法。它是指金属有机或无机化合物经过溶液、溶胶、凝胶而固化，再经热处理而成氧化物或其他化合物固体的方法。

江继伟等以硝酸镁、硼酸、柠檬酸为原料，采用溶胶-凝胶法及不同温度后续煅烧制备出硼酸镁（MgB_4O_7 和 $Mg_2B_2O_5$）纳米棒。$Mg(NO_3)_2$ 和 H_3BO_3 按 1∶0、1∶1、1∶2、1∶3 的物质的量之比在去离子水中混合，加入柠檬酸（$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$）作为发泡剂；将混合溶液放入烘箱中保持 150℃，将去离子水蒸发掉，得到体积增大的白色发泡糊状物；将这些糊状物倒入石英舟，在敞口石英管式炉中煅烧后逐渐冷却到室温而得到硼酸镁纳米棒，其长径比可通过调节镁硼比例来控制。

曹秀军等以氯化镁和硼酸为原料，通过均匀沉淀-醇溶胶法制备出平均粒径为 20nm 左右的纳米硼酸镁粉体。将 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 和适量 CTMAB、$(NH_4)_2SO_4$ 溶于 100ml 去离子水中，配成浓度为 0.2mol/L 的氯化镁溶液，加入 2g 尿素，滴加氨水使 pH 值为 10 左右，陈化，抽滤，洗涤，再向溶胶中加入适量乙醇和 2g 硼酸，充分搅拌，混匀，放入烘箱中 80℃烘干后，移入马弗炉中 800℃煅烧 3h，得到纳米 $Mg_2B_2O_5$ 粉体。

5. 化学气相沉积法

化学气相沉积法是利用挥发性的金属化合物的蒸气，通过化学反应生成所需要的化合物，在保护气体环境下快速冷凝，从而得到各类物质的粉体、块状材料和纤维材料。

R. Ma 等将 MgO、B_2O 和硼的混合粉末在氩气氛围中于 1050℃高温下进行热蒸发，反应 2h 后在反应低温区得到直径 30～100nm、长达几十微米的 MgB_2O 纳米线，产品中同时含有部分 MgO 纤维团块。硼的加入是为了增加纳米线的产率。MgB_4O 纳米线的生长遵循 VS 机制，蒸发过程中产生 $MgOB_2O$，气体并沉积，MgO 和 B_2O_3 两种氧化物的同时气化是生成纳米线的关键。

Yan Li 等利用化学气相沉积法制备出高纯度、可控生长的 $Mg_2B_2O_5$ 纳米线。将覆有 2～3nm 厚的 Pt/Pd 催化剂层的 $MgCl_2$ 基体置于管式炉中于 Ar 气流中加热到 750～1000℃，同时随 Ar 载气载入 BI_3/H_3BO_3 蒸气，在 850～1050℃温度下反

应数小时后，在 MgO 基体上得到直径 30～150nm、长 1～10μm 的均匀纳米线。纳米线的尺寸可通过生长时间、基体温度或 BI_3/H_3BO_3 蒸气浓度的调节来控制。试验发现，每根纳米线的尾部都有 Pt/Pd 纳米小球，这表明 $Mg_2B_2O_3$ 纳米线是通过 VS 机理进行的。

R. Ma 等在 Si 基片上生长出单晶 $Mg_2B_2O_3$ 纳米管。将 Si（001）晶片上涂覆一层硼薄片，并在 Mg 蒸气及 Ar/O_2 气氛下，用红外射线加热反应制备出 $Mg_3B_2O_6$ 纳米管，纳米管的厚度 200～500nm，其中 MgO 与 B_2O_3 的同时气化是纳米管形成的关键。

张弱等以晶态硼和纳米氧化镁粉末为原料，在 1100℃含水的气氛下反应制备出新型准一维 $Mg_3B_2O_6$ 纳米带。除了部分附着的 $Mg_3B_2O_6$ 颗粒外，产物主要为单晶的 $Mg_3B_2O_6$ 纳米带，其宽度在 100～200nm，长度达到几十微米，生长方向大致为［010］方向。首先将晶态 B 和纳米 MgO 粉末按 1∶1 的物质的量之比球磨混合，取 0.5g 混合粉末放入石英舟中，置于高温炉中直径为 40cm 的石英管中心热区。通入流量为 300～500ml/min 的 Ar 气，Ar 气流经装有去离子水的洗气瓶带入一定的水汽，同时加热洗气瓶，温度控制在 80℃左右。从室温迅速（约 1h）升温至 1100℃，反应时间为 1.5h。反应结束后在灰色粉末表面得到了白色产物，即硼酸镁纳米带。

Yi Zeng 等以 $Mg(BO_2)_2$ 和石墨为原料，在真空中 1200℃下加热其混合压片 1h，成功合成出直径约 120～180nm、长度约 0.2mm 的单晶 $Mg_2B_2O_5$ 纳米丝。研究表明 $Mg_2B_2O_5$ 纳米丝的成核与生长过程为 VS 机制，添加此纳米丝的润滑油的摩擦系数显著降低，说明 $Mg_2B_2O_5$ 纳米丝可作为添加剂用于耐磨纳米装置中。

6. 存在的问题与发展方向

高温助熔剂法制备硼酸镁晶须，主要存在着反应体系与过程复杂，产物中往往混有团块杂质；用 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$-$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ 体系时，会逸出氯化氢气体，造成严重的炉体腐蚀-混料过程中大量出水，并由于静置分层，不同部位可能出现不同的化学组分。助熔剂法合成硼酸镁晶须的生长机理目前尚未做过系统的研究，对晶须形貌及尺寸尚不能达到有效控制。若要获得高品质的晶须尚有一定难度。水热法制备硼酸镁晶须时要求条件控制较为苛刻，目前只是水热得到碱式硼酸镁晶须，需要进一步煅烧而得到硼酸镁晶须，还不能一步水热得到硼酸镁晶须；水热合成硼酸镁晶须的生长机理目前尚不明确。微波固相合成必须利用加热介质氧化锌才能达到反应所需的温度，且反应完毕还需将晶须产物和加热介质氧化锌分离开来，增加了工艺的复杂性。由于利用此法合成硼酸镁晶须的研究开展不多，目前尚缺乏系统研究，缺乏大型工业化微波炉反应器，阻碍其工业化大规模生产。利用溶胶-凝胶法只获得了硼酸镁粉体和纳米棒，还未获得大长径比的硼酸镁晶须，对该方法用于制备硼酸镁晶须还需要进一步深入研究。化学气相沉积法是目前合成一维或准

一维纳米结构经常使用的方法，但它存在的主要问题是需要在特定保护气氛下进行，合成温度较高，并且生产规模相对其他方法较小。

针对制备技术存在的问题，应加强对各种制备方法和技术的深入理解，并对其进行对比，找出一种或几种制备条件温和、工艺条件与参数容易控制、能耗较低、后续处理简便的方法进行推广应用；由于硼酸镁晶须存在着单晶、三晶两种形态，应对硼酸镁晶须进行系统的微观分析和测试表征，进而深入研究各种制备条件下硼酸镁晶须的生长机理；为了对硼酸镁晶须的尺寸与形貌进行有效控制，应深入探讨各种添加剂（助熔剂、晶种、晶型控制剂、溶剂等）在不同制备方法下的作用机理以及制备工艺条件与参数（如浓度、温度、气氛等）的优化等。目前主要是利用盐湖资源生产硼酸镁晶须，利用化工试剂制备硼酸镁纳米材料等，对利用菱镁矿直接制备硼酸镁晶须或一维纳米材料的研究较少，应根据各地资源优势，开发适合本地区资源条件的晶须制造技术。

晶须制备过程中，一般会有未反应的反应物或其他非正确化学相的物质等杂质成分存在，产品中也会存在粉末、颗粒、团块等非晶须形态的杂质，因此需要进行晶须的分离纯化，才能得到完全纯净均匀的晶须产品。由于晶须直径微小甚至达到纳米级，且长径比大，很可能会团聚或纠集缠绕在一起，为了在应用中能均匀分散在基体中，必须进行有效的分散；为了能与基体材料进行有效结合，同时为了能进一步提高硼酸镁晶须的性能，还有必要对其进行表面改性处理。

三、发展前景

硼酸镁晶须性能较优越，是很好的增强增韧材料，其生产原料价廉易得、生产工艺相对简单、设备性能要求适中、操作技术容易掌握、可充分利用盐湖优势资源、有较好的产业化适应性。有关单位对硼酸镁晶须增强铝、镁基复合材料及工程塑料进行了相关研究，取得了预期的增强效果，展示了良好的应用前景。

目前，硼酸镁晶须在塑料工业、金属合金行业、航空航天先进复合材料等领域都已经获得广泛研究与应用，特别是在铝基金属合金材料方面，硼酸镁晶须与其有很好的相容性，因此应加大对硼酸镁晶须的研究力度，充分利用西部盐湖镁资源制备硼酸镁晶须。这将进一步体现出我国的盐湖资源优势，也适合我国节约能源、减少环境污染、倡导科学发展观的要求。

随着现代科技的快速发展，高强度、高模量、耐高温的新型复合材料日益成为工业发展的需要，由于晶须具有优异的物理力学性能，使其在材料增强增韧方面表现出极好的应用前景。

但是，现今开发的金属、碳化物、氮化物等晶须产品，由于生产成本高，仅能在国防和航天等高科技行业应用，很难在普通工业中推广，因此，开发价格低廉、性能优异的新型晶须材料成为了材料领域新的探索方向。

近年来开发的硼酸镁晶须是一种生产成本低、制备条件温和、性能优异的增强材料。硼酸镁晶须也称为焦硼酸镁晶须，是一种纤维状单晶。因此，它是继硼酸铝晶须之后的又一种性能价格比高的晶须产品，是一种具有广泛应用潜力的新型增强材料，是当今复合材料最有希望被广泛应用的晶须之一。硼酸镁晶须具有优异的力学性能、耐热性、耐腐蚀性，完全可以应用于铝、镁、合金及工程塑料中，所以极具发展前途。晶须的形貌，其长度为 20～50μm、直径为 0.5～2.0μm。由于硼酸镁晶须尺寸细小，无缺陷，具有相当高的弹性模量和强度，并且原料易得，与环境协调性好。

硼酸镁晶须增强塑料成型流动性好，接近于无填充的树脂，晶须可达部件的任意角落，并且表面平整光滑、成型精度高、部件尺寸稳定性强。

硼酸镁晶须通常所指为 $Mg_2B_2O_3$，亦称为焦硼酸镁晶须。硼酸镁晶须（$Mg_2B_2O_3$）轻质、高韧、耐磨、耐强碱、抗氧化、耐腐蚀、耐高温、绝缘性好、不易被浓热碱所侵蚀，微溶于水，水溶液呈中性，能很好地分散在有机和无机溶液中，经表面处理可以应用于铝、镁及合金、塑料复合材料以及高分子材料中。并且它在增强铝镁合金复合材料时，不会像硼酸铝晶须那样发生界面反应，因此，它在增强铝镁合金方面比硼酸铝晶须有更好的应用前景。因此，作为一种高性价比的晶须产品，是新型增强材料潜在的有力竞争者，有望在复合材料领域得到广泛应用。

谭风宜等分别研究了镁盐晶须对尼龙 6 复合材料力学及阻燃性能的影响，并与玻璃纤维、滑石粉的增强效果及十二溴二苯醚的阻燃效果作了对比。

刘春林等对镁盐晶须/聚丙烯复合材料的研究也都取得了良好的应用效果。

1. 在金属复合材料中的应用

硼酸镁晶须能使铝、镁基复合材料力学性能提高，而且未发现像硼酸铝、钛酸钾晶须等增强时所产生的界面反应现象。靳志良利用挤压铸造法制备了硼酸镁晶须增强铝 6061 复合材料，其研究结果表明，添加 20%（质量）的硼酸镁晶须，复合材料弹性模量由 70GPa 增加到 105GPa，增加了 50%；拉伸强度由 250MPa 增加到 280MPa，增加了 12%。同时，硼酸镁晶须能使铝基材料力学性能提高，可以将这种轻质、高韧、耐磨、耐腐蚀的复合材料应用到如发动机活塞、连杆、压缩机汽缸等耐热和耐磨部件上。

2. 在塑料复合材料中的应用

硼酸镁晶须增强的复合材料具有优异的耐磨及滑动性能，可作汽车的刹车片和离合器衬片。填充硼酸镁晶须的塑料成型流动性好，接近于无填充的树脂，表面平滑，成型精度高，部件尺寸稳定性好。其材料可作滑轮、凸轮、轴承和拉锁，也可以制成体育用品等。硼酸镁晶须增强尼龙 6，添加 25%（质量）可使其复合材料的热变形温度由 75℃提高到 200℃，拉伸强度由 72.13MPa 提高到 116.02MPa，断裂拉伸由 11.85%提高到 16.18%，弯曲强度由 124.25MPa 提高到 215.3MPa，而采

用钛酸钾晶须作同样的对照试验，各增强指标都不及硼酸镁晶须。

3. 在陶瓷基复合材料中的应用

硼酸镁晶须用于增强陶瓷和玻璃可提高材料的冲击强度、弹性模量、硬度和拉伸强度等。到目前为止，晶须增强增韧的陶瓷材料已成功地应用在切削刀具、耐磨件、宇航及军工零件上。

在高分子材料中的应用　硼酸镁晶须能提高高分子材料的拉伸强度、弯曲强度及冲击强度等。

4. 存在问题

① 硼酸镁制备体系的复杂性使得硼酸镁晶须机理的研究较为复杂，目前对硼酸镁晶须生长机理未有明确阐述，应做进一步研究分析。

② 硼酸镁晶须的制备目前主要停留在探索试验阶段，我国没有实现工业化生产，同时还普遍存在原料成本高等问题，主要原因在于技术上涉及物理、化学、化工材料等众多学科，需要各方面的研究力量和技术支持。

③ 硼酸镁晶须存在单晶、三晶两种形态，客观上需要对硼酸镁晶须进行微观分析和测试，同时其具有的宏观特性也需要作系统探讨，这有待材料学家做更进一步的研究。

④ 硼酸镁晶须在应用领域的研究还将进一步扩大，今后将着重研究其在航空航天先进复合材料中的应用。

5. 应用效果

(1) 硼酸镁晶须合成工艺已通过鉴定　由中信国安-成都理工大学盐湖综合利用工程技术中心承担的“硼酸镁晶须合成工艺研究”通过了有关专家的鉴定。

该项目以盐湖水氯镁石为原料，采用类溶胶-浸渍混合/高温熔融新工艺制备硼酸镁晶须，在900℃、20h下合成出的硼酸镁晶须样品直径为0.5～1.0μm，长度为50～70μm，纯度超过98%，达到国际先进水平。

这项研究成果具有原料资源丰富、流程简短、易于控制、收率高、成本低等特点，有利于实现产业化。项目所研制的样品用于晶须增强铝基复合材料，与金属基体的相容性良好，分散均匀，可显著提高铝基合金的力学性能，在航空航天、交通运输、精密仪器等领域具有广泛的应用前景。

(2) 由中国科学院金属研究所最新研制并由江苏省靖江市山达化工有限公司于2002年4月投产的镁盐晶须，简称M-HOS，是一种新型的无机阻燃、增强纤维材料。该产品呈单晶体结构，与塑料复合有明显的增强效果。作阻燃剂使用不仅可以达到普通无机阻燃剂如 $Al(OH)_3$ 和 $Mg(OH)_2$ 的阻燃、抑制发烟无毒的效果，还因其独特的晶体结构和有使复合材料的力学性能提高的优点。此外还可以作阻燃纸、阻燃涂料、涂料消光剂和作轻型建材及过滤材料等，具有十分广阔的应用前景。

(3) 由营口兄弟硼镁化工有限公司发明的纳米级硼酸镁晶须生产工艺，通过小

试及中试合成并经过化学成分及晶体表征，获得成功，并已申报发明专利。该产品为世界首例产业化的纳米级硼酸镁晶须。其化学纯度大于99.5%，晶体直径150～400nm，晶体长度3200～10000nm。与同类产品相比，具有长径比大、纯度高等独特优势。与同类合成工艺相比，具有无环境污染、成本较低、产品质量高、生产周期短等优点。该产品及生产工艺填补了国际空白，为复合材料工业提供了新的宝贵资源。目前该公司已经建立起纳米级硼酸镁晶须生产线，经过试生产验证效果良好。

(4) 硼酸镁晶须工业化生产的前景展望　本研究开发的硼酸镁晶须制备工艺，具有较好的工业化适应性。现有的放大试验也表明了该工艺的可行性。

经估算，建设一座年产100t硼酸镁晶须的生产装置，投资约750万元。据报道，硼酸镁晶须的售价为每千克1300日元，约合每吨人民币8万元，而硼酸镁晶须的成本为每吨7.2万元左右，可见其有一定的经济效益。表9-11为根据放大试验估算的年产100t硼酸镁晶须生产装置的主要经济技术指标。

表9-11　100t/a硼酸镁晶须生产装置的主要经济技术指标

名　称	消耗定额	单价/(元/t)	合计/元	在总成本中所占比例/%
六水氯化镁(质量96%)	2.80t	800	2243.20	3.1589
H_3BO_3(质量≥90.9%)	1.023t	4950.00	5063.85	7.131
助熔剂(质量≥98%)	4.03t	700.00	2821.00	3.9726
生产水	66.4t	0.85	56.44	0.0795
电力(220V)	29822.3kW·h	0.40	11928.92	16.799
坩埚380V	112个	205.00	22960.00	32.333
产品包装及易耗品			630.00	0.8872
工资及附加			8659.50	12.1945
设备折旧	按5年计		10089.60	14.2084
设备维护保养费	按设备造价的3%计		1514.00	2.132
管理费			5045.00	7.1045
总计			71011.61	

注：以1t $Mg_2B_2O_5$晶须产品为基准，原材料消耗定额作了适当放大，晶须产率按14%计。

从已有的研究来看，硼酸镁晶须中最有希望实现工业化生产的是盐湖镁盐晶须。目前的研究结果表明：在增强塑料方面，硼酸镁晶须比钛酸钾晶须具有更强的性能；在增强镁、铝基金属材料方面，硼酸镁晶须可提高弹性模量10%～50%。可以预见，硼酸镁晶须将以性能价格比高的特点出现在复合材料市场上，在航天航空先进复合材料技术的民用化进程中，硼酸镁晶须增强材料的开发将起关键作用。

因此应加大对硼酸镁晶须的研究力度，将西部盐湖镁资源利用起来制备硼酸镁晶须，这将进一步体现出我国的盐湖资源优势，也适合我国节约能源、减少环境污染、倡导和谐经济的发展趋势。硼酸镁晶须在我国开发利用，不论在原料、价格或生产工艺上都有较大的优势，易于实现工业化，而且，大力研究开发硼酸镁晶须，并使之在更多的民用行业得到实际应用，将会推动材料科学的发展和西部资源的综合利用。可以预计，在不久的将来，中国硼酸镁晶须的技术在众多科学工作者的努力下将产生质的飞跃，从而使其在工业生产中开辟出更加广阔的应用前景。

第四节 硼酸镍晶须

一、特性与用途

硼酸镍晶须的分子式为$Ni_3(BO_3)_2$，相对分子质量为201.6，一般直径约2μm，长约30μm，改变原料中碱金属成分，可使直径在0.2～0.3μm、长在5～500μm的范围内变化，长径比为10～100。晶须呈深绿色，整体形貌细微。硼酸镍晶须在机械强度、耐酸性、耐碱性、耐药性、绝热性、耐热性、中子吸收性和电绝缘性等方面性能优良。

二、合成工艺

把硫酸镍的碱金属复盐和无水的氧化硼、硼酸或碱金属的硼酸盐混合，在700～1200℃的温度范围内反应，在熔融状态下，硫酸镍的碱金属复盐慢慢发生分解反应生成NiO和B_2O_3，在这个熔融体系内，硼酸镍成核、结晶、生长生成硼酸镍晶须。

硫酸镍的碱金属复盐可由硫酸镍和碱金属的硫酸盐或碱金属的硫酸盐复盐制备，其中碱金属的硫酸盐包括硫酸钠、硫酸钾、焦硫酸钠、焦硫酸钾、过硫酸钠和过硫酸钾等，在原料的组成成分中至少包括以上一种化合物。反应时，镍的硫酸盐和碱金属的硫酸盐的金属物质的量之比通常在（1∶1）～（1∶2）之间，改变物质的量之比，能够控制所生成晶须的大小，即碱金属硫酸盐含量越多，所生成的晶须越大，反之越小。

无水硼源可包括硼酸、四硼酸、偏硼酸、四硼酸钠、焦硼酸钾、焦硼酸钠、偏硼酸钾或氧化硼等，这些化合物可单独或两种以上混合使用。

均匀混合硫酸镍的碱金属复盐和无水硼源，其中镍和硼的物质的量之比在(3∶2)～(3∶4)之间，将混合物放置于坩埚中，以2～50℃/min的升温速度加热到700～1200℃之间，反应8～30h，可生成硼酸镍晶须。生成的晶须用1mol/L浓度的热盐酸（热硫酸、热硝酸、热苛性苏打或热水等）除去熔融剂或其他的水溶性物质，有水溶性的副产物残留时，可用倾析法分离晶须。

第十章　耐高温火箭、汽车用材料——硼化物金属陶瓷

一、发展简史

从 20 世纪 30 年代以来，美国研究了很多关于金属与间隙化合物相容性的问题。这一组合最早的实例是碳化钨与钴。在这种复相材料中，碳化钨的晶粒由钴粘牢。它的强度与韧性均较铸造的碳化物为优。这是在 1922 年发现的，新的硬质合金工业由此诞生。到 1951 年，Sindeband 热压 85％硼化铬及 15％的镍，发现生成熔点约在 1040℃的硼化镍。

在合成工艺上，人们早在 20 世纪就已发现气相-固相和固相-固相的燃烧合成现象。1825 年，Berzelius 发现非晶形锆在室温下燃烧并生成氧化物。1892 年，Moissen 叙述了氧化物和氮化物的燃烧合成。1895 年 Goldechmidt 用铝粉还原碱金属和碱土金属氧化物，发现固相-固相燃烧反应，并描述了放热反应从试料一端迅速蔓延到另一端的自蔓延现象。20 世纪铝热反应得到工业应用。但是，将燃烧合成和冶金、机械等技术结合起来，发展成为具有普遍意义的制备材料新技术并用于工业生产，还应当归功于前苏联科学家的努力。

上面已经讨论过的用铁族金属黏结 $MoSi_2$ 及硼化物也都属于金属陶瓷的发展工作。

Sindeband 曾热压 85％硼化铬及 15％镍，发现生成一个熔点大约在 1040℃的硼化镍，在 BatteUe Memorial Institute 进行的持久强度试验结果指出，硼化铬基金属陶瓷在 820℃，1000h 的持久强度只有钴基合金 Vitallium 的 1/4。

Harwood 报道，已经制出同时具有良好的塑性及高温持久强度的硼化铬基材料。Lidman 及 Hamjian 发现用铁黏结的碳化硼在接近熔点的温度仍有非常高的强度，例如 36％Fe-64％B_4C 在 1430℃的弯曲强度是 16.5kgf/mm^2。不过，这种材料在 870℃以上的氧化情况相当严重。

我国在 20 世纪 70 年代已利用 Mo-Si 的放热反应来制备 $MoSi_2$ 粉末。从 80 年代开始，冶金部钢铁研究总院、西北有色金属研究院、南京电光源材料研究所、北

京科技大学、武汉工业大学和中南工业大学等单位先后开展了自蔓延高温合成（SHS）研究。1989年，美国加州大学Davis分校工学院的Mtmir教授应邀在北京科技大学介绍SHS。1991年3月，SHS技术的创始人、苏联结构宏观动力学研究所的Merzhanov及Borovinskaya等4人应中国有色金属学会的邀请在北京有色金属研究总院举办SHS讲习班，促进了自蔓延高温合成在我国的研究和开发。自蔓延高温合成研究得到了国家自然科学基金委员会、国家高技术“863”新材料委员会、国家教委、冶金部、轻工部等国家部委甚至企业的资助，“八五”期间国家高技术“863”计划还设立了金属、非金属材料复合的自蔓延高温合成技术。1992年，冶金部钢铁研究总院与前苏联科学院结构宏观动力学研究所组建了合资公司——北京华联特种材料股份有限公司，专门利用自蔓延高温合成技术生产各种陶瓷粉体，年产量达到20t。1994年，第一届全国自蔓延高温合成（SHS）学术会议在武汉召开。1995年10月，第三届国际SHS会议在我国武汉举行。在“863”计划的资助下，SHS法生产陶瓷内衬钢管在我国已工业化规模生产。

二、特性与用途

1. 硼化物陶瓷

硼化物陶瓷以金属硼化物为基的陶瓷，其组分配比变化范围为M_5B～MB_{12}（M为金属），存在共价键、离子键混合键合形式。作为结构陶瓷的硼化物通常是硼与过渡金属形成的二硼化物，如TiB_2、ZrB_2、HfB_2，VB_2、NbB_2、UB_2等，属于六方晶系，因电子离域而具有良好的导电性能（Ti、Zr、Hf的硼化物导电性比相应金属强）和金属性，此外还有脆性、导热性能好、高熔点、硬度高和高耐腐蚀性等特点，但高温时抗氧化性和抗蚀性差。硼化物原料可用氧化硼和碳高温下反应制备，再采用自蔓延反应烧结法制备陶瓷，还可通过添加SiC、$MoSi_2$等改善其高温抗氧化性。用于制作火箭喷嘴、高温轴承、高温电极热电偶保护管、电触点材料等。

2. 金属陶瓷的定义

金属陶瓷是一种复合材料，它的定义在不同时期略有不同，如有的定义为由陶瓷和金属组成的一种材料，或由粉末冶金方法制成的陶瓷与金属的复合材料。《辞海》定义为：由金属和陶瓷原料制成的材料，兼有金属和陶瓷的某些优点，如前者的韧性和抗弯性，后者的耐高温、高强度和抗氧化性能等。美国ASTM专业委员会定义为：一种由金属或合金与一种或多种陶瓷组成的非均质的复合材料，其中后者约占15%～85%（体积分数），同时在制备的温度下，金属和陶瓷相之间的溶解度相当小。

徐强等就几种硼化物金属瓷在论著中论述了下面几种金属陶瓷——碳化硼陶瓷、氮化硼陶瓷、硼化钛（锆）陶瓷、硼化铁陶瓷以及多元金属硼化物基-金属陶瓷的特性与用途。

第一节　碳化硼陶瓷-金属复合材料

由于用金属黏结剂粘连的碳化硼具有高耐磨性，因此广泛地用于石油、化工和建筑设备铁碳零件表面的堆焊上。以碳化硼为基体的陶瓷-金属复合材料的耐磨性高，在制造量规、样板、砂轮校正笔、喷砂嘴、导线器、电触点、摩擦和耐磨材料时都有应用。以铜为黏结剂的碳化硼基陶瓷-金属复合材料因其高耐磨性而用于摩擦件上。

使用碳化硼基的陶瓷-金属复合材料主要是端部密封件。机器和设备迅速旋转的轴需要密封，以防止工作介质——液体或蒸气、气体外逸。但由于某些化工工艺过程的连续性，密封件的材料必须具有高耐摩擦性能、良好的抛光性能和抗化学腐蚀性能，如碳化硼为基体的陶瓷-金属复合材料。

B_4C 是硬度仅次于金刚石和立方氮化硼的物质，具有硬度高、抗压强度高、熔点高、密度低和抗化学腐蚀性能好等特点，具备轻装甲所需要的基本性能。但 B_4C 断裂韧性低（$K_{Ic}=3.2\sim3.7\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$），易产生脆性断裂，而软相的塑性好，硬、软相三维微观复合可弥补 B_4C 断裂韧性低的弱点。

B_4C-Al 金属陶瓷的密度低，强度高，很适合作为轻型防护材料使用，为此，美国、瑞典等国家开展了大量研究，生产出的产品用于轻型坦克、直升飞机、防弹衣等。如美国某集团开发出防弹装甲板。这种将陶瓷浸没在液态金属里生产的近净尺寸金属陶瓷复合材料，具有结实、坚硬、质量轻的特点，密度仅为钢材的 1/3，却比钢坚硬，强度相当于铸造铝合金，断裂韧性相当于铸铁，热膨胀率比钢低 30%，还具有非常高的耐磨性。

20 世纪 80 年代初期，美国开始“轻装甲计划”（Light-weight Armor Program），制造出 B_4C-Al 梯度复合材料，该材料可以承受枪弹多次打击，1998 年批量装备部队。英国、德国、瑞典、日本、法国等国家已相继完成了轻装甲的换代研究。伊拉克战争中，美、英军的作战、保障、勤务和支援类装备基本上实现了轻装甲防护，加之人员配备了防弹背心，有效地降低了士兵的伤亡。据 2002 年的资料，美军厚度约为 14mm 的 B_4C-Al 轻装甲可防 7.62mm 的穿甲弹（APM2）。美军使用的是一种多层复合防护材料，其中 B_4C 板和（6061-T6）Al 的厚度分别为 7.2mm 和 6.35mm，不过，该材料尚不能作为结构材料使用。

轻装甲防护材料的总体发展趋势为兼有结构和防护功能。在解决或提高装甲防护能力的同时，为了保证装备的机动性能，还不能过多地增加装备重量，各军兵种都面临这类难题，显然，发展轻装甲防护是解决这一难题的主要途径之一。B_4C-Al 金属陶瓷材料是一种非常有希望的轻防护材料，它具备功能结构一体化的特点，可以在提高防护能力的同时不过多地增加现役装备的重量；对于新装备，则可以在

提高防护能力的同时大大地减少设计重量。可应用于伞降装备、两栖装甲装备、骨干机动后勤装备，还可应用于武装直升机、固定翼及其他飞行器、机动指挥装备、主战坦克的复合装甲、防弹衣等。在民用领域可以用作气动滑阀、热挤压模、轴颈轴承、连续铸模等。

浙江立泰公司和钢铁研究总院等单位克服了碳化硼难以烧结的技术难题，通过不同的工艺制备出坚硬的 B_4C 整体骨架，并且大大缩短了坯体制备的工时，降低了生产成本。研制的 B_4C-Al 金属陶瓷的性能（表 10-1）与美国同类材料相当。用国内原材料及设备制作出靶试样品，经过靶试，显示出良好的效果。

表 10-1　国产 B_4C-Al 材料的物理性能

密度/(g/cm³)	断裂强度/MPa	硬度/GPa	弹性模量/GPa	断裂韧性 /MPa·m$^{1/2}$	热导率 /[W/(m·K)]
约 2.6	460	20	300	5～12	73

第二节　氮化硼陶瓷——复合材料

氮化物陶瓷已经产业化，主要用作车刀、耐磨部件、轴承和密封件。近 20 年来人们对它在工程上的应用越来越感兴趣，而且这类陶瓷在此领域应用面也越来越广泛。其目标是制备全陶瓷燃气轮机，但目前制备出既具有优良性能，又有高可靠性和重复性的氮化物陶瓷尚缺乏产业化条件。可用作汽车部件尤其是使用在柴油机上。这类氮化物陶瓷的产业化要容易得多，如陶瓷涡轮机转子等部件已经进入生产阶段。

对氮化物陶瓷进一步的产业化将取决于对工艺、显微结构和性能之间关系的研究，努力生产出稳定、可靠、价廉的材料。

第三节　硼化钛（锆）金属陶瓷

1. 二硼化钛陶瓷

二硼化钛基材料具有高的耐蚀性能和高温稳定性能。在二硼化钛基材料（35%～73%TiB_2，8%～10%Al，余者为 BN）中添加 Al 能改善烧结性能并能获得致密材料，从而提高耐蚀性能，比电阻为（1.2～4）$\times 10^{-5}\Omega\cdot m$ 在铝同氮化硼相互作用时由于生成氮化铝而对蒸气和液态金属具有高的稳定性。它能充填孔洞并减少制品的孔隙度（达到 4%～5%）。此外，添加铝由于生成液相能促进烧结。作者建议上述陶瓷-金属复合材料在低于 1800℃ 温度下用热压方法制备，这类材料基本性能列入表 10-2。

表 10-2 二硼化钛金属陶瓷复合材料的基本性能

组成/%			密度/(g/m^3)	孔隙度/%	比电阻/Ω·m	
BN	TiB_2	Al			20℃	1600℃
45.0	45.8	9.2	2.64	14.80	1.62×10^{-4}	2×10^{-4}
38.7	52.6	8.7	2.61	11.20	4.3×10^{-4}	7.2×10^{-3}
34.7	56.8	8.5	3.28	2.85	1.33×10^{-5}	1.7×10^{-5}

在电子技术中为了得到在海上或热带气候条件下工作的各种机器部件的防蚀镀层所需要的蒸发器皿，硼化物基陶瓷-金属复合材料得到广泛应用。对熔融铝来说，材料要具有高温稳定性、高的机械强度和耐蚀性能。为达到此目的，陶瓷-金属复合材料蒸发器材料中要含有二硼化钛和碳化钛。它们是以二硼化钛和碳化钛共晶体的形式加入的，其中难熔金属碳化物也常加入碳化钨。

在配料中加入少量的碳化钨（2%～7%）能获得细晶结构，碳化钨成为稳定剂。

2. 硼化锆（ZrB_2）金属陶瓷

ZrB_2 基金属陶瓷的特点是可在极高温度下使用，目前研究较多的材料有 ZrB_2-B 和 ZrB_2-Nb 等。

Ⅳ族金属硼化物和Ⅳ族金属发生反应，见表 10-3 所列，生成硼化物的固溶体和低硼化物相。

表 10-3 ZrB_2 和 Mo 以及 W 的反应

原始成分	相成分	以硼化锆为基的相	原始成分	相成分	以硼化锆为基的相
$95ZrB_2+5Mo$	ZrB_2, ZrB	$(Zr,Mo)B_{1.72}$	$80ZrB_2+20W$	ZrB_2, β-WB	—
$90ZrB_2+10Mo$	ZrB_2, ZrB	$(Zr,Mo)B_{1.47}$	$70ZrB_2+30W$	ZrB_2, β-WB	
$85ZrB_2+15Mo$	ZrB_2, ZrB	$(Zr,Mo)B_{1.35}$	$60ZrB_2+40W$	ZrB_2, β-WB	—
$95ZrB_2+5W$	ZrB_2	—	$50ZrB_2+50W$	ZrB_2, β-WB, α-WB	-
$90ZrB_2+10W$	ZrB_2	(ZrB)			

用质量分数为 0.02%～0.05%的 B 黏结 ZrB_2 的 ZrB_2 基金属陶瓷通常应用于燃烧室、火箭发动机和喷气发动机的反应系统。用质量分数为 0.15%的 SiC 和 ZrB_2 反应，这种固相烧结的金属陶瓷可进一步增强 ZrB_2 的抗氧化性，能经受得住 1900～2500℃的氧化环境。这种金属陶瓷可应用于高温冶金行业，如在压铸机上压铸液态合金所用泵的叶轮和轴承；雾化金属粉末用的喷嘴以及与熔融活性金属或蒸气接触的炉子零部件；还可以用于制造热电偶保护管、电极材料以及炉衬等。

在 ZrB_2-Nb 金属陶瓷中，随着 Nb 含量的提高，ZrB_2 相含量逐渐减少，因为形成复杂的二硼化物（Nb，Zr）B_2 新相组元。当 Nb 摩尔分数大于 20%时，与

ZrB_2 同时出现硬度 2890HV 的相（Nb，Zr)B，它是 Zr 在 NbB 内的固溶体，这种金属陶瓷脆性大，容易受到破坏。

第四节　硼化铁金属陶瓷

Fe_2B 具有高的抗干式摩擦磨损性、抗固体摩擦性以及耐化学腐蚀性。与表面渗硼的钢相比，由 Fe_2B-Fe 金属陶瓷制成的机器元件，除了具有较好的延展性外，其截面具有恒定的硬度值，可承受较大的表面应力。采取一定工艺烧结的 Fe_2B-Fe 金属陶瓷是多孔材料，在浸油或浸其他高分子材料后，具有自润滑特性。

$(Fe，Cu)_2B$-(Fe，Cu）金属陶瓷是一种可由粉末冶金方法合成的新型复合材料。其硬度高，耐磨损及延展性适中。上述性能加上其可控制的孔隙率和良好的耐腐蚀性，使该种材料在高载荷滑动轴承元件方面具有很好的应用前景。为了获得在高温下硬度高、抗磨损的材料，有必要将低共熔点化合物的含量尽量降低。

第五节　多元硼化物基金属陶瓷

三元硼化物具有很高的硬度和耐磨性，是耐磨材料中很有前途的一种材料。但是它的烧结性能不好、脆性很大，使其制造比较困难，大大限制了它的应用。反应烧结法是在研究硼化物基硬质合金烧结过程的基础上，利用 Ni、Cr、Mo、Fe 等粉末与 B 或硼化物混合粉末在高温下原位反应生成三元硼化物，并通过高温液相烧结达到完全致密化的一种新型工艺。其烧结体的结构是三元硼化物的硬质相和含 Cr、Ni、Mo 等的铁基黏结剂。在反应烧结过程中，生成的三元硼化物通过液相烧结在金属与硼化物之间，形成共晶熔融体而获得较高的致密度，而且三元硼化物与金属基体在高温下共存，避免了硬脆的第三相的形成。这种金属陶瓷具有较高的强度、硬度和耐磨性，同时，还具有和钢相近的热膨胀系数，与钢基体材料之间的烧结接合热应力小，适合于用作覆层材料。

从 Mo-Fe-B 三元相图中可以发现，在许多二元及三元硼化物中，Mo_2FeB_2 可能与金属基体 Fe 或 Mo 基体共存。除了 Mo_2FeB_2 以外，还有一些三元硼化物如 Mo_2NiB_2、W_2NiB_2、WCoB、MoCoB 等，也可作为硼化物基金属陶瓷的硬质相。

有人用原位反应液相烧结工艺成功地研制出 Mo_2FeB_2、Mo_2NiB_2、WCoB 三类三元硼化物基金属陶瓷。这些金属陶瓷均显示出优异的耐磨性能和力学性能，特点见表 10-4 所列，其中 Mo_2FeB_2 基金属陶瓷有很高的耐磨性；Mo_2NiB_2 基金属陶瓷有很高的耐腐蚀性；WCoB 基金属陶瓷有很好的高温性能。表 10-4 列出了它们的性能。

表 10-4 三元硼化物基金属陶瓷的性质

三元硼化物基金属陶瓷类型	性质			特性
	密度/(g/cm^3)	硬度(HRA)	抗折强度/GPa	
MO_2FeB_2-Fe	8.1～8.3	80～92	1.00～2.50	抗磨损
Mo_2NiB_2-Ni	8.5	81～82	2.40～2.60	抗侵蚀
WCoB-Co	8.3	79～80	2.50～2.80	耐热

第六节 发展前景

在各种纷杂的材料中，以金属材料及其合金、陶瓷及工程陶瓷、高分子材料及一些超级合金、热机用陶瓷材料及工程塑料为代表。而在复合材料的研究开发上，有人曾预言 21 世纪是复合材料的世纪，可以说，金属陶瓷复合材料便是复合材料的代表，此外，还有晶须（硼酸镁、硼酸铝）复合材料等。

在性能方面，如热机用工程陶瓷，其断裂韧性可达到 $10MPa \cdot m^{1/2}$，其难度很大，而金属-陶瓷复合材料就可轻而易举地达到 $13\sim15MPa \cdot m^{1/2}$，而且重现性也好。金属陶瓷复合材料已经在许多领域得到应用，并显示了优异的性能。

我国在金属陶瓷复合材料研究方面，已经取得了很多成果，并已得到一些应用。

金属陶瓷在全世界已逐渐地形成一个产业。如日本旭硝子公司仅为开发金属陶瓷（硼-锆型），就花费了 36 亿日元建立金属陶瓷生产装置，这种金属陶瓷可以耐 3060℃的高温，售价高达每千克 10 万日元。

如内蒙古包头稀土研究院、北京理工大学、山东大学华特公司及牡丹江金钢钻碳化硼公司、东北大学等单位已着手向这个新兴材料领域进军，相信这一大有前途的新型功能硼材料会在国内获得更快的发展。

金属陶瓷的制备与应用涉及很多领域知识，如陶瓷工艺学、金属学、物理化学以及硼相关科学技术。21 世纪是高科技世纪，高科技的发展促进了金属陶瓷的发展。目前，金属陶瓷的发展主要集中在以下几个方面。

(1) 新材料的研究与开发。工业技术的快速发展，对金属陶瓷提出了更高的要求，根据不同的使用环境，各国科学技术工作者正在积极从事金属陶瓷新材料的研制开发活动，主要包括 3 方面：硬质相正在向多样化方向发展，致力于开发新型硬质相和复合硬质相等；作为黏结相的金属或合金的种类不断增多，以资源丰富的金属代替资源短缺的金属（如用 Fe 和 Ni 代替 Co）；相成分范围逐渐拓宽，硬质相和黏结相的含量不断地突破以前研究的范围。

(2) 超细晶粒和纳米级金属陶瓷。近年来，从长期的生产经验和最新的研究发现，在金属陶瓷的成分中，当黏结相不变时，决定其力学性能的关键因素主要是材

料中硬质相的晶粒度。由于超细晶粒和纳米级金属陶瓷比常规金属陶瓷具有更高的韧性、硬度、耐磨性等综合性能，因此受到了世界各工业大国（美国、瑞士、日本、德国、英国、俄罗斯等）的广泛关注，不少科学工作者正以极大的热情研制和开发这种新型金属陶瓷。

（3）梯度金属陶瓷的应用开发。由于一些金属陶瓷制品在使用时，不同工作部位往往有着不同的性能要求，若采用现有的耐热金属、陶瓷或金属陶瓷等单一材料都难以满足这种工作条件，而采用陶瓷金属层状结构又会引起界面处的热应力集中，这就需要开发热应力缓释型金属陶瓷，即梯度金属陶瓷，它是一种由组织连续变化引起性能缓变的功能复合材料。这种材料可用作航天飞机的热防护材料、核反应堆的内壁材料、汽车发动机的燃烧室材料和梯度刀片材料等。

（4）金属陶瓷回收再利用问题。近年来，受环境保护和资源利用意识的影响，金属陶瓷回收再利用问题的研究在不断地扩大和深入，但也存在一些问题。例如，因为有些国家利用回收再生材料制造的金属陶瓷产品质量低劣，所以采用现代化技术和大规模生产模式实现资源的充分利用和经济效益的统一，已经成为金属陶瓷发展中不可忽略的问题。

（5）基础研究的发展。限制金属陶瓷更深发展的主要问题在于相关的基础研究相对滞后，许多涉及材料本质的问题没有解决。近年来有关的研究已得到重视，相关理论也有了长足的发展。主要的研究热点有：①材料制备工艺过程机制；②通过控制工艺获得具有特定结构的材料；③材料结构形成机制；④制备工艺与性能的相互关系；⑤金属与陶瓷的润湿性问题；⑥界面结构研究等一系列问题。

碳化硼陶瓷的发展前景如下所述。

高品质碳化硼原料以及喷砂嘴、特殊密封环、防弹片、防弹装甲等碳化硼制品是国际市场的畅销产品，市场需求数十亿元。未来我国核电工业将有更大的发展，以满足我国日益紧缺的电力需求。另外由清华大学在研的高温气冷实验堆（HTGR，HTR-10）已列于《中华人民共和国国民经济和社会发展第十一个五年规划纲要》，计划在“十一五”期间实现 20 万千瓦级模块式高温气冷堆（MHTGR，HTR-PM）商业化技术，每座该型气冷堆的建设将需要碳化硼控制棒、屏蔽材料等陶瓷部件多达 7 万多件，价值数千万元，其他型号的核反应堆也有同样的需求，因此社会效益和经济效益相当可观。

在硼化物陶瓷的应用上应当进一步考虑的问题如下所述。

在硼化物-金属复合材料方面，由于硼化物是具有特殊物理力学性能和化学性质的化合物，特别是它的高熔点，在各种腐蚀性介质中有较高的化学稳定性及其独特的耐磨性，广泛地应用于工业技术中。高的硬度使其作为磨料在加工塑性金属和合金时能获得光洁度很高的表面。某些硼化物的耐高温、耐蚀性是众所周知的，特

别是二硼化锆基陶瓷-金属复合材料，可以制造热电偶保护管、各种炉衬、电极材料，以及用于真空中金属蒸发器材料。由于硼化物具有硼原子间相互牢固结合的晶体结构，使其具备抗高温蠕变性能，从而使其在超级高温合金中得到应用。硼化物除了具有良好的高温性能外，也因为它是脆性材料以及不耐急热急冷，严重限制了它的应用。

硼化物可以作为耐磨和耐热材料的基体成分，同时要选择润湿性良好的金属作为黏结剂。用硼化物制造陶瓷-金属复合材料的主要困难是它们对熔融金属的高度活性。有关Ⅳ～Ⅷ过渡族金属与硼化物的状态图表明，为克服硼化物基材料的脆性，选择相应塑性基体金属是困难的。所以，尽管它具有高的硬度、高的弹性模量以及高熔点、高化学稳定性，但与碳化物基陶瓷-金属复合材料相比，硼化物基陶瓷-金属复合材料尚未被广泛应用。

制备金属陶瓷的原料一般是粉末材料，主要包括两种：金属粉末及陶瓷粉末。生产任何一种产品，都要根据产品特性及要求，确定原料品种、成型和烧结方式，经过一系列制作工序后，最终得到成品。在这个过程中，粉末的物化性能如：化学组成、体积密度、颗粒形状、粒度大小及分布等影响到制品的显微结构及整体性能。也就是说，粉末特性与最终产品性能直接密切相关。

硼化物陶瓷粉末规格如下所述。

氮化硼（BN）技术条件见表 10-5 所列。

表 10-5 氮化硼（BN）技术条件 单位：%

等离子法	硼砂氯化铵法	硼砂尿素法	卤化硼法
含量 BN>99	95～98	93～97	97～98

碳化硼（B_4C）技术条件见表 10-6 所列。

表 10-6 碳化硼（B_4C）技术条件（JB 3249—83）

质量/% 化学成分 粒度范围	碳化硼不少于	$B_{总}$ 不少于	杂质		
			B_2O_3 不多于	$C_{游离}$ 不多于	Fe_2O_3 不多于
4# ～9#	95.0	76	0.3	2.0	1.0
100# ～240#	94.0	76	0.4	3.0	1.5
W_{65}～W_{14}	90.0	74	0.4	5.0	2.0
W_{10}～W_7	88.0	72	0.5	5.0	2.0
W_5～	85.0	70	0.7	5.0	2.0

注：粒度及其组成 4# ～240# 应符合 GB 2477—85 磨料粒度及其组成的规定。
W_{65}～W_5 应符合以下规定（μm）。

硼化锆（ZrB_2）：含量（ZrB_2）>99%；粒度<5μm 粉末。

硼化铁（FeB_2）技术条件见表 10-7 所列。

表 10-7　硼化铁（FeB_2）技术条件

分　类	牌　号		化学成分					
	汉　字	代　号	硼	碳	硅	铝	硫	磷
				不大于				
低碳(炼钢用)	硼 20 硼 10	B20 B10	19～24 9～14	0.1 0.1	4 10	3 6	0.01 0.01	0.02 0.1
中碳(铸铁用)	硼 15 硼 5	B15 B5	14～19 4～9	2.5 2.5	10 15	2 3	0.1 0.1	0.2 0.2

硼化钛（TiB_2）：含量（TiB_2）≥99%。

金属粉体的合成工艺：制作金属陶瓷材料的常用金属主要有钨、钼、镍、钽、铌、钛、铁、钴等。其主要性能见表 10-8 所列。

表 10-8　几种常用金属粉末的主要性能

材料	熔点/℃	密度/(g/cm³)	热导率/[W/(m·K)]	线膨胀系数/℃⁻¹	电阻率/Ω·cm	抗氧化性
钼	2620	10.2	147(20℃)	6×10^{-6} (25～700℃)	5.17×10^{-6} (20℃)	大于 600℃迅速氧化
钨	3395	19.3	130.2(20℃)	4.98×10^{-6} (0～500℃)	5.5×10^{-6} (20℃)	400～500℃显著氧化
镍	1455	8.9				不易氧化
铁	1535	7.87				常温慢慢空气氧化
钴	1490	8.9				在水和空气中缓慢氧化
钛	1668	4.51	16.8 (0～200℃)	8.2×10^{-6} (20～300℃)	42×10^{-6} (20℃)	不易氧化
铌	2470	8.57	54.6	7.1×10^{-6} (10～100℃)	13.2×10^{-6} (20℃)	大于 500℃加速氧化
钽	3000	16.65	54.6	6.5×10^{-6} (10～100℃)	12.5×10^{-6} (20℃)	大于 500℃加速氧化
铬	1857	7.2				

金属粉体的合成工艺方法分为机械法和物理化学法两大类。

(1) 机械法是将金属原料磨碎成粉而化学成分基本上不发生变化的工艺过程，如球磨法、雾化法等都属于这类方法。这种方法的生产效率较高，已被广泛用于特种粉末的制取。

(2) 物理化学法是在制取粉末过程中，由于原材料受到化学或物理的作用，而使其化学成分和集聚状态发生变化的工艺过程。如还原法、电解法等，都属于这一类方法。物理化学法有可能利用廉价原料生产特种粉体，制粉成本相对较低，此外，许多难熔金属、合金和化合物粉末，只能用物理化学法制取。

1. 还原法

还原法工艺简单，成本较低，而且容易控制粉末的颗粒形状和大小，是普遍应用的制取粉体的方法之一。该法以金属氧化物或盐类作为原料，选用适当还原剂通过还原反应获得金属粉末。无论是还原剂还是被还原剂，都可以固态、气态或液态形式参与反应。

2. 雾化法

雾化法属于机械制粉法，直接击碎液体金属或合金而制得粉末。该法包括：二流雾化法、离心雾化法、超声波雾化法、真空雾化法、辊筒雾化法等。

雾化法非常简便，只需克服液体金属原子间的键合力就能使之分散成粉末。雾化过程又非常复杂，因为雾化介质与液体金属之间既有能量交换又有热量交换。同时，液体金属的黏度和表面张力，在雾化及冷却过程中发生的不断变化又反过来影响雾化过程。除此之外，多数情况下雾化介质与液体金属发生化学作用，使之有不同程度的成分改变（氧化、脱碳）。

3. 电解法

电解法分为：水溶液电解法、有机电介质电解法、熔盐电解法、液体金属阴极电解法。

4. 沉积法

沉积法包括下列几种方式：金属蒸气冷凝法、羰基物热离解法、化学气相沉积法、液相沉积法。

金属陶瓷材料的成型工艺

成型工艺是采用各种成型方法将各种粉体材料制成具有一定形状和强度的坯体。

所采用的成型方法因成型粉体的品种、特性、坯体形状及要求的不同而不同。千百年来，已发展了多种成熟的成型技术，主要有模压成型、注射成型、热压铸成型、等静压成型等。

（1）模压成型

模压成型：即是将混合好的粉料置于钢模内，通过成型机械进行单向加压或双向加压使之成型。

工艺流程：所选各种粉体原料→称量→混合（加入结合剂）→装模→压制→成型。

（2）热压铸成型

在一定压力下将熔化的含蜡料浆注入金属模具，冷却后得到坯体。

工艺流程：石蜡＋表面活性剂→加热熔化→加入预热粉料→搅拌、除气→热压铸机→成型→排蜡→烧结→成品。

（3）胶态成型

陶瓷的成型工艺很多都可以用于金属陶瓷的制备，但目前的相关研究并不多。除干法成型外，塑性成型和浆料成型可归为胶态成型工艺（或称为化学湿法成型工艺），见表10-9所列。干法成型的坯体均匀性差，无法克服颗粒的团聚，适合于制备形状简单的制品。胶态成型工艺由于可以有效地控制颗粒的团聚，坯体密度高，均匀性好，工艺成本低，产品可靠性好等，因而受到了各国的广泛重视。

表10-9 陶瓷材料及部件的主要成型工艺

干法成型	胶态成型工艺		
	塑性成型	浆料成型	
		20世纪90年代之前	20世纪90年代之后
(1)干压成型 (2)等静压 (3)热压 (4)热等静压	(1)塑性充模 (2)注射成型 (3)挤出成型	(1)注浆成型 (2)压滤成型 (3)离心注浆成型 (4)流延成型 (5)电泳沉积成型	(1)凝胶注模成型 (2)直接凝固注模成型 (3)温度诱导絮凝成型 (4)胶态振动注模成型 (5)快速部件制造技术

(4) 多孔陶瓷浸渍法

多孔陶瓷浸渍法制备金属陶瓷的过程主要分为两步进行。先采用传统的陶瓷制备工艺生产出具有连通孔的陶瓷骨架，然后在常压或加压下将液态金属渗入陶瓷骨架中，经冷却后即可制得金属陶瓷，工艺如图10-1所示。图10-2为某种金属陶瓷复合材料的显微结构。

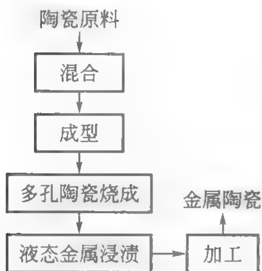


图10-1 浸渍法金属陶瓷制造工艺流程

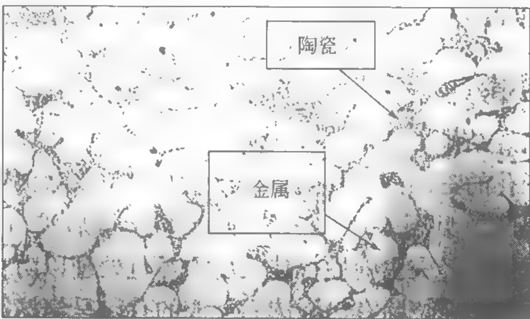


图10-2 金属陶瓷复合材料的显微结构

其他成型法还包括有：直接氧化法、溶胶凝胶法及挤出熔铸法，本书不详细介绍了。

5. 金属陶瓷材料的烧结

无论采用哪一种方式成型，坯体内都含有大量气孔，强度也很低，经过高温处理以后，坯体中的颗粒相互结合在一起，气孔缩小，整个坯体也收缩并致密，强度增大成为一个坚固整体，这个高温过程称为烧结。

金属陶瓷的烧结与一般特种陶瓷的烧结无异，根据在烧结温度下有无液相存在，可将烧结分为无液相参加的烧结即纯固相烧结和有液相参加的烧结即液相烧结。烧结的关键是物质的迁移，这两种烧结方式中导致物质迁移的主要动力都是坯体粉末微粒的表面自由能。高度分散的粉末状物料具有极大的比表面积，因而具有很高的表面能，任何系统都有向最低能量状态转变的趋势，这种表面自由能的降低，在很多情况下就成为物质烧结的主要动力。此外，高度分散物料的表面还存在严重扭曲，内部也具有比较严重的结构缺陷，这些都使晶格活化、质点易于迁移，从而组成烧结动力的另一部分。

(1) 热压烧结

热压烧结是一种特殊的烧结方法，是指对置于限定形状的石墨模具中的松散粉末或在压坯加热的同时施加外力，使之在温度和压力的双重作用下达到烧结、致密的过程。

热压烧结的加热方式及模具材料如下所述。

热压烧结的加热方式有 4 种：电阻直热式、电阻间热式、感应间接加热、感应直接加热。

所用模具材料多为石墨质，它具有耐高温能力，而且其强度随温度升高而增加，摩擦系数低。所用石墨必须为高温、高强、高密的“三高”产品，以保证高温时模具能够承受较高的热压负荷。

(2) 气氛保护常压烧结

烧结气氛对于保证产品具有良好的性能及烧结的顺利进行至关重要。对于金属陶瓷而言，所用的烧结气氛包括：还原性气氛、惰性气氛、真空气氛。

(3) 金属陶瓷的反应烧结

将选定的一些粉末（包括金属和非金属粉末）压制成需要的坯体，在烧结的升温过程中，粉末之间发生了化学反应，产生新物相，即为反应烧结。烧结过程中颗粒或粉末之间发生的化学反应可以是吸热的，也可以是放热的。反应烧结是以形成期望的化合物为目的的烧结。

采用反应烧结技术制备产品，可以克服普通烧结方法中某些品种粉末制备困难、成型性与烧结性差的缺点，而且，若反应是放热的，还可以降低烧结温度，缩短烧结时间。反应烧结的方法，无论金属间化合物、金属陶瓷和陶瓷的制备都可以采用。

金属陶瓷的反应烧结的举例如下所述。

反应烧结是通过化学反应以完成规定成分的合成、同时实现致密化烧结的一种新工艺。该方法可以使用低成本原材料，并可以合适地引入第二相颗粒，在相对较低的温度下实现烧结，特别是材料在烧结后收缩极小，可以通过坯体的原始形状来获得构件的最终设计，从而大大降低成本。

反应烧结金属陶瓷的原料除了采用元素粉末以外，还常用铁合金粉，如钛铁、钼铁、硼铁，反应烧结金属陶瓷中的硬质相多为钛的碳化物、硼化物、氮化物及钼的硼化物、碳化物。这些硬质相是利用相应的元素或化合物之间的反应形成的，其反应式如下：



$$\text{Ti-Fe}+B_4C \longrightarrow TiB_2+TiC+Fe$$

$$\text{Mo-Fe}+\text{B-Fe} \longrightarrow MO_2FeB_2+Fe$$

Fe-6B-xMo 系的反应烧结如下所述：

以钼粉、羟基铁粉和水雾化硼铁粉为原料，对 Fe-6B-xMo 系的研究表明，钼含量为 48% 的粉末在 1500K 烧结 20min 时，材料综合性能最佳：抗弯强度 1.9GPa，硬度 HRA88。Fe-5B-44.4Mo 系也具有优良性能：抗弯强度 2.06GPa，硬度 HRA85。材料的组织由硬质相 Mo_2FeB_2 和钢基黏结相组成。如以镍取代铁可制成镍基合金黏结的 Mo_2NiB_2 金属陶瓷。这类材料的耐蚀性很好，并且高温强度高，可用作模具。

其烧结中的反应过程如下，725K 开始反应生成 Fe_2B，反应式为：



$$Fe+\text{B-Fe} \longrightarrow Fe_2B$$

1125K 开始有 Mo_2FeB_2 生成，反应式：



$$Mo+\text{B-Fe} \longrightarrow Mo_2FeB_2+Fe$$

Fe_2B 也继续生成。伴随着固相反应生成，Mo_2FeB_2 会产生膨胀现象。到 1365K 产生第一个共晶液相 $\gamma\text{-Fe}+Fe_2B \longrightarrow L_1$，样品开始收缩，到 1415K 生成第二个液相 $\gamma\text{-Fe}+L_1+Mo_2FeB_2 \longrightarrow L_2$，发生 Mo_2FeB_2 的溶解-析出，这类材料的反应烧结是典型的液相烧结。

(4) 自蔓延烧结 (SHS)

自蔓延高温合成技术是利用放热反应合成材料的新方法，系由外部提供的能量诱发，使高放热反应体系的局部发生化学反应，形成反应前沿燃烧波，然后依靠自身反应放出的热量，继续向前推进，形成一个以一定速度蔓延的燃烧波，待燃烧蔓延至整个试样，则完成了所需材料的合成。

由于合成过程中燃烧温度高、反应带中温度梯度大、燃烧速度快，与传统的材料合成方法相比，自蔓延高温合成技术具有以下特点：合成产物纯度高、活性大；可以控制制备过程的速度、温度，从而控制产物的成分及结构；设备简单，节约能量。

自蔓延技术是由前苏联研究人员于 20 世纪提出并发展起来的，发展到今天，内蔓延应用技术与工艺已达 30 多种，划分为六方面：燃烧合成制粉技术、燃烧合成烧结技术、燃烧合成致密技术、燃烧合成熔铸技术、燃烧合成焊接技术、燃烧合成涂层技术。

自蔓延烧结法可将所需形状、尺寸的材料或产品的合成与烧结一次同时完成，

自蔓延烧结主要依靠自蔓延高温合成过程产生的高温下固相或液相传质来进行。其过程是在真空或一定气氛中将粉末或压坯直接点燃，不加外部荷载，依靠自身的反应、放热进行合成和烧结。由于反应过程中难免有气体逸出，即使有液相存在，孔隙率也高达7%～13%，难以完全致密。可根据需要将反应混合物压制成一定的形状，这样在合成、烧结过程结束后，压坯的形状尺寸不会发生很大的改变。这是由于化学反应通常伴随有体积的增加，产物填补孔洞从而可使孔隙率降低。

自蔓延烧结方式有3种：在空气中烧结；在真空气氛下烧结；在反应性气氛下烧结。

由于自蔓延高温合成的产物一般是多孔的，其产生的原因包括：反应物压坯自身的孔隙、反应产物与反应物的摩尔体积变化造成的孔隙、杂质挥发引起的孔隙和热迁移引起的孔隙等，因此，自蔓延烧结非常适用于高孔隙度材料、蜂窝状制品等的制备。值得注意的是，在相同孔隙度下，自蔓延烧结体的强度为传统材料的1.5～3倍，这可能是由于自蔓延过程产生的高温下低熔点杂质得到去除，使陶瓷晶粒之间得到较强结合，形成高强度骨架所致。

在金属陶瓷的粉末烧结法制备中，有时会遇到金属相与陶瓷润湿性差，导致材料烧结后不易获得预期的组织结构及性能。

由于金属陶瓷的烧结温度一般高于金属熔点而低于陶瓷熔点，当选用的金属熔点很高时，这个问题尤为突出。采用自蔓延烧结技术，可以在反应结束、产物处于液态时，控制其凝固过程，制备出金属相分布均匀、接口结合良好的金属陶瓷，而且可以通过改变反应物的配比调整反应温度，从而获得不同组成的材料。

应用自蔓延烧结技术制备金属陶瓷，其合成非常迅速，只需几秒钟即可完成，但是，要想得到致密的金属陶瓷制品，需要将自蔓延方法与热压技术相结合，即在反应终了、烧结体仍处在红热状态时施以压力，从而有效排除自蔓延烧结体内的多余孔隙，使其组织结构达到致密。前苏联已经利用自蔓延高温合成-加压技术制备了多种高温金属陶瓷和硬质合金，并已投入工业应用。

第十一章　火箭推进剂及催化剂——有机硼化合物

第一节　三甲基硼、三乙基硼及三丁基硼化合物

这类化合物除硼烷（取代物及配位络合物）系列，具有工业生产价值的有三甲基硼、三乙基硼、三丁基硼、三乙基乙硼烷、三丁基乙硼烷、二甲基硼烷、三甲氨基硼烷、吡啶硼烷等 8 个品种，而且这些品种都进行了工业化。带烷基取代基的硼烷有发展前途。在硼烷类中的配位化合物几乎都是含氮的化合物，其特点是与带有烷基或芳基的胺类及氨相络合。这类化合物之所以数量很多，而且被重视，主要是由于理论化学的研究如对立体化学的研究等促使其有了发展。近年来，因为火箭技术对硼烷类生产的需要以及石油化学的发展，使这类产品的有些化合物进行了工业生产，并在国民经济中得到了一些应用。

特性与用途如下所述。

在第三族中，仅有三烷基硼不被水解，也不能与醚类形成配位化合物，在酸或碱中也十分稳定。在一般情况下，三烷基硼烷类溶于盐酸中，而不溶于水，可与很多有机溶剂共溶，其引火程度随正烷基分子量增长而减小。三烷基硼烷对氧化剂特别是空气十分敏感，因此在制备时，需使其与空气相隔绝，但它们多具有良好的热稳定性能，如三甲基硼 400℃才分解为甲烷、氢气及 $(BCH_2)_4(CH_3)_4$，含烷基低的有机硼烷类，暴露于空气中可以自燃（表 11-1）。

表 11-1　几种硼烷取代物物理性质表

序号	名称	分子式	沸点/℃	熔点/℃	序号	名称	分子式	沸点/℃	熔点/℃
1	三甲基硼	$(CH_3)_3B$	−21.8	−135	3	三正丙基硼	$(C_3H_7)_3B$	164.5	−65.5
2	三乙基硼	$(C_2H_5)_3B$	95	−92.9	4	三丁基硼	$(C_4H_9)_3B$	50	90～91

制法：



$$3ZnR_2 + 2B(OC_2H_5)_3 \longrightarrow 2BR_3 + 3Zn(OC_2H_5)_2$$

但这个方法以后再也没有被人所运用。用酯类为原料，即用溴丁镁（过量）与

硼酸甲酯相作用得三丁基硼，但其收率很低，仅为理论量的50%。以后便有人提出采用格里尼亚试剂与三氟化硼乙醚络合物作用时可以合成其他烷基化合物。后来制取三丁基硼的方法有了显著的改进，用丁醚代替乙醚，用溴乙镁代替溴丁镁使其收率可提高至74%，而三甲基硼的收率可提高至87%，若用三氯化硼代替三氟化硼时也有同样的结果，同时这个改进方法的最大优点是扩大了产品的产量，此外，其他对此类方法进行改进，但在收率方面都不如这个方法理想，如用铁与三氟化硼在没有乙醚的情况下相作用，三甲基硼的收率仅为45%，但如果在苯的溶液中进行反应时其收率达到87%。而三丁基硼则为70%（用溴丁镁与三氟化硼相作用）。

根据近来文献的报道，采用烯类如乙烯、1-戊烯、2-戊烯、二异丁烯、环己烯等都可合成烷基硼烷类，而且收率超过过去所有的方法，可达90%以上，并可在室温（25℃）中进行。采用烯类为原料时也有几种不同的方法。

① 以硼氢化钠-三氯化铝为还原剂　研究它的目的有两个：一是用简捷的方法制取烷基类硼烷化合物，从而代替格里尼亚试剂的方法；二是将所得的烷基硼烷化合物转化为酯类，再经水解得到相应的醇类。

② 直接加成法　这也是一个较新的方法。烯类是乙硼烷，即使在提高温度的条件下，反应也是十分缓慢的，但如有硼氢化钠-三氯化铝和有机醚类存在于反应中时，在室温下也十分容易反应，收率可达90%～95%。

③ 络合加成法　本法基本上与第二个方法相同，所不同的是，不是直接加成合成，而是先制吡啶硼烷，再与烯类相作用。

目前这个方法尚不能制得低碳的硼烷，如三甲基硼（乙基、丁基等）。制备时需高压釜，利用这个方法制取其他烷基硼时也有大量生产的条件。

近年在德国有人提出制取三烷基硼的新方法，这个方法是先做成烷基环硼氢化合物，然后再与三烷基铝相作用得三烷基硼及氟化铝，所生成三烷基硼得到收率高的乙硼烷，但目前对这个方法的优缺点尚未得出最好的评价。

上述3种烷基硼烷化合物在精制方面所需的技术及设备都较复杂。其精制的共同特点是：先形成氨的加成物（或氨基的络合物），然后再进行低温分馏，所需要的低温，一般在－120～－40℃，同时根据温度的不同部分分段进行。其中最难控制的是三甲基硼的制取。

第一个方法所得的成品是一种不经精制的混合物，收率范围在70%～90%之间。此外，采用络合加成法，在操作手段上较第二个方法麻烦，而且要高压设备，但第二及第三个方法都可以与乙硼烷组织联合生产。第三个方法也是有发展前途的。

用途：三乙基硼及三丁基硼较三甲基硼的应用范围为广，主要是因为其性能较为稳定，前两者为无色的液体，而后者为常温下的气体，此类化合物都有催化的性

能，可促使很多化合物进行联合反应，如氯乙烯、甲基丙烯酸酯以及丙烯腈的聚合等。特别是三丁基硼对甲基丙烯酸酯及苯乙烯的聚合方面有突出的作用。用三丁基硼与三氟化硼络合物以及金属氯化物如氯化锆等制成复合催化剂，可以使丁二烯聚合，同时提高了聚合率，最后可以得到胶状固体聚合物。有机硼烷的烷基化合物可以作为高能量的燃料，其火焰速度高，可燃的温度范围较广，而且喷射的速度高，已经引起人们的重视。

三甲基硼可以与三乙基铝作为硼烷的原料，这个路线所生产的乙硼烷，较其他方法更经济。

由于很多官能团能增加在有机硼烷衍生物上，因此，就能合成含有各种官能团的硼化合物，有人尝试利用这类硼化物来医治脑瘤，这也是不可忽视的一个应用领域。

三乙基硼与氢化钠形成液态的附加物。具有某些特殊的催化特性，三烷基硼可以与胺类形成络合物，并可以作为柴油的添加剂，因为它可以增加燃料与空气混合物的火焰速度，因此亦可被当作十六烷的改进剂（一般的柴油机，十六烷值在 45 以上）。其与较高级胺类相络合时，可以做防蚀剂。

第二节　硼酸酯系列化合物

一、发现简史

1. 19 世纪（1846～1867 年）

1846 年，法国人埃勃曼（Ebelman）和波格（Bouquert）第一次合成了广义的有机硼化合物。他们利用三氯化硼和醇的作用合成了正硼酸酯；1856 年，罗瑟（H. Rose）找到用硼砂合成正硼酸酯的新方法；1859 年，英国人佛朗克兰（E. Franklang）和都拔（B. F. Duppa）第一次合成了 B—C 键的有机硼化合物。他们用有机锌化合物合成三烃基硼；1867 年，德国人，息夫（H. Schiff），找到了用氧化硼和醇的作用直接合成正硼酸酯的新方法和通过酯交换反应制取高级硼酸酯的反应，为合成有机硼化合物创造了条件。

2. 20 世纪（1921～1962 年）

1921～1932 年，德国人克劳斯（E. Krause）系统地研究了有机硼化合物，为有机硼化学奠定了基础；1931～1959 年，美国人希来辛格尔（H. I. Schlesinger），研究了无机及有机硼化合物；1931～1962 年美国人维勃（E. Wiberg）（第二次世界大战后在西德）对有机硼化合物的合成主法及物理性质进行了系统的研究。

有机硼化合物的种类很多，但真正作为工业生产的品种并不太多，近一百多年

以来，各国对有机硼化合物进行了物理及化学上的研究至少有500种以上，至目前为止，在工业上生产的化合物则仅有64种。

有机硼化合物在各国都被进行了系统的研究，如前苏联、德国、英国、美国等，这些国家从20世纪以来对有机硼化合物的研究都有几十年以上的历史。

我们将有机硼化合物共分为5类，在每类中都有一些工业品种，这五类化合物是：硼酸酯类；硼烷类（取代物及配位络合物）；环硼类；三氟化硼的有机络合物；有机硼酸类。以上五类基本上可以将所有的有机硼化物包括在内。

硼酸酯类品种较多，是有机硼化合物工业化最早的化合物，目前的品种在工业上多半是被用来作为助剂的，数量不大，硼烷类化合物以及有机硼酸化合物，已经有商品生产。由于硼烷类与高能量燃料有非常密切的关联，曾经在20世纪有相当的发展。目前在各国对元素高分子化合物的研究有硅、氟、磷及硼，是主要的研究对象，铝、钛、锡、锗等次之。自20世纪1926年斯托克等发现了钚硼氮的制备与硼烷类的氨基络合物有关。

从20世纪中期以来，由于喷气技术、火箭技术的发展，对工业科学部门提出了两个要求：一是高能量燃料；二是耐高温材料。这样，对有机硼化合物的研究也就提出了更多的要求，如耐高温材料问题，目前所合成的高分子材料都不能满足超音速航行的需要，有一种说法，在高度12000m，外界温度为－156℃时，第二音速的温度为99℃，第三音速为287℃，第四音速为530℃。据报道，美国军事部门已向美国科研部门提出耐537℃的无机高分子材料。据近来的报道，某些化合物在温度方面渐可符合要求（见钚硼化合物部分），但在强度方面仍是不令人满意。这方面的发展前途是广阔的，从尖端技术的角度看来，发展与研究有机钚硼化合物是完全必要的。

含有烷基的硼烷类用来作为高能量的燃料，也被人们所重视，同时在这个领域中，又有新的品种在工业上有了新的用途，如三甲氧基硼等。

此外，硼酸与尿素在150～200℃相作用可形成热固性的水溶性树脂，这种树脂可以在处理织物上胶时使用，此外“硼酰胺”可制成纤维等也已有专利透露，但具体方法、原料等现在尚不知道，只在此作为一个方面提出来，以引起有关方面的注意。由此可见，有机硼化合物正在不断地开辟着新的用途。

自20世纪50年代，中科院上海有机化学研究所邓敏智、周伟克主持完成在推进剂、电子、电镀、药物及火箭技术等领域所用有机硼化物二十多种。

由于近代工农业发展的需要，以及尖端科学技术新的特殊要求（如需要耐高温、吸收中子辐射及具有高机械强度的材料），有机硼化合物的化学（简称有机硼化学）得到了迅速的发展。近年来，新的合成方法及理论的研究工作正在迅速展开，有机硼化学已经逐渐发展成为有机化学中一个独立的学科。这也充分证明了工

农业生产实践的需要是真正推动科学事业发展的主要动力。

在硼化物的工业应用方面，仍以无机硼化物，如硼砂、硼酸、硼酸钙、过硼酸钠、碱金属氢硼酸盐和二元硼化物等化工产品为主。而研究部门进行的基础和应用基础研究成果主要是在学科方面。

二、特性与用途

几种硼酸酯类化合物物理化学性质见表 11-2 所列。

热稳定性：从直链醇得到的硼酸酯对高温有相当的稳定性。例如，据报道硼酸甲酯在 470℃下稳定。硼酸酯因这种性质用作高温润滑剂和换热介质，但要采用耐水的硼酸酯。

易水解性：硼酸酯比其他物质在水中易水解，这就限制了它们的普遍应用。硼酸酯水解后生成白色的硼酸沉淀和相应的醇或酚。

表 11-2　硼酸酯类化合物

序号	名称	分子式	沸　点	序号	名称	分子式	沸　点
1	硼酸甲酯	$C_3H_9O_3B$	63～68.5℃，密度 0.920	6	硼酸异丁酯	$C_{12}H_{27}O_3B$	207～209℃
				7	硼酸仲丁酯	$C_{12}H_{27}O_3B$	184～192℃
2	硼酸乙酯	$C_6H_{15}O_3B$	117～119℃，密度 0.859	8	硼酸戊酯	$C_{15}H_{33}O_3B$	274.5～276℃
				9	硼酸己酯	$C_{18}H_{39}O_3B$	310～311℃
3	硼酸丙酯	$C_9H_{21}O_3B$	26～129℃，密度 0.356	10	硼酸 2-乙基己酯	$C_{24}H_{51}O_3B$	350～354℃
4	硼酸异丙酯	$C_9H_{21}O_3B$	139～140℃	11	硼酸辛酯	$C_{24}H_{51}O_3B$	378～379℃
5	硼酸丁酯	$C_{12}H_{27}O_3B$	228～229℃，密度 0.856	12	硼酸 2-辛酯	$C_{24}H_{51}O_3B$	340～349℃

1. 用途

（1）用作硼氢化钠和硼氢化钾的生产原料　如同前述硼氢化钠是重要的化工原料，主要用在还原剂，在纸浆、医药等工业和有机合成中有广泛应用。硼酸甲酯用作硼氢化钠工业化生产的中间体。

（2）气体焊剂　硼酸酯主要的商业销售之一是硼酸甲酯共沸物作为一种气体流用于焊接。在焊接过程中，这种共沸物作为氧化硼的一个挥发源，可在焊接表面直接产生气体蒸气。主要用于焊接制造工业和汽车制造工业。

（3）高聚物添加剂　硼酸酯作为高聚物添加剂比较有应用的潜力。主要是用于环氧体系，作为固化剂或硬化剂，少量作为高聚物的稳定剂。

作为橡胶稳定剂的有硼酸 β-萘基酯类等，可提高热稳定性、对紫外辐射稳定性、对氧和臭氧稳定性。某些硼酸酯在聚氯乙烯中作辅助增塑剂，在聚砜和聚酯中作凝胶预防剂。

许多硼酸酯有好的阻燃特性，通常可用作塑料、木材和纤维素产物的阻燃添加剂。硼酸溴代烷基酯，如 $B(OCH_2CHBrCH_2Br)_2$，作为聚氨酯泡沫塑料和聚烯烃

的有效阻燃添加剂。

我国已能生产二（2,3-二溴丙基）硼酸酯阻燃剂，被广泛应用于聚氨酯行业；硼酸甲酯被应用于木材业，甘油硼酸酯应用于聚氨酯行业；含硼环氧化物应用于环氧树脂，硼酸化醇酸树脂应用于玻璃纤维、胶黏剂等。

（4）液压油、润滑剂和汽车用制动液　硼酸酯用作液压油和润滑剂。硼酸酯添加剂已介绍可作为抗腐蚀剂、抗氧剂和热稳定剂。也有报道它们可以改善高压性能和润滑性能。这类多功能润滑剂在硼酸酯工业中极有价值。

汽车用DOT-4级的制动液主要含有如 $[CH_2O(CH_2CH_2O)_n]_3B$ 等硼酸酯（$R=H$，$R'=Me$）作为基础液与一些没有反应的聚乙二醇单醚作为稀释溶剂。聚乙二醇类硼酸酯能吸收大量水而不影响液体的关键性能，尤其是沸点（水敏性）。中国已填补了这个空白。

（5）燃料抗菌剂　大部分硼化合物有适度的抗微生物性能，在高浓度条件下会影响一定的微生物。虽然有许多硼酸酯已经证实有抗微生物的作用，但已得到发展的仅有一种颇特殊的应用，就是用于含有污染水层的燃料体系。

（6）棉絮阻燃和木材保护工艺　硼酸甲酯可用于棉褥的棉絮作阻燃加工。老方法是将棉花用硼酸在无水甲醇的溶液中浸渍，更有效的方法是把硼酸甲酯蒸发到棉花上。

木材用上述类似的工艺处理，有效地保护了大量木材资源。

（7）硼试剂的特殊用途　有几种硼酸酯类试剂用于特殊化学试剂，美国Aldrich硼烷分公司能提供多种硼试剂。

（8）其他用途　硼酸异丙酯用于烯烃聚合催化剂和玻璃容器的抗刮痕剂。硼酸正丁酯用于阻燃组分和黏合促进剂。多硼酸酯用于家蝇制育剂。B-10同位素的硼酸丁酯是合成用于BNCT（硼中子捕获治疗）的活性硼化合物的前体。

2. 合成工艺

归纳起来硼酸酯有下述几种合成方法。

（1）硼酸酯化法　硼酸酯最普通和经济的制备方法是用醇或酚和硼酸以3∶1（摩尔）反应得到，如下式所示：



$$B(OH)_3+3RO \longrightarrow B(OR)_3+3H_2O$$

所形成的水可通过共沸蒸馏去除，平衡趋向生成硼酸酯。蒸馏时一般还伴有反应过量的醇和相应的溶剂（共沸脱水剂），如苯、甲苯或各种石油醚馏分。

使用上述方法要根据所要制备的具体的酯来确定相应的共沸脱水酯化装置和具体步骤。

两种最有用、最简单但分子量低的酯是硼酸甲酯和硼酸乙酯，它们在制备时往往会和醇作用形成1∶1（摩尔）的低沸点共沸产物，并作为反应混合物中最低沸点成分先被蒸馏出来。

（2）氧化硼（硼酐）酯化法　三氧化二硼也是很经济的硼来源，它与醇的反应也可作为一种制备硼酸酯的方法。这个方法需要用 3 倍（摩尔）的醇，并多一个步骤——用过滤的方法去除所形成的硼酸，而且氧化硼中的硼只有一半转化成所需要的产物。但这种方法不会形成硼酸甲酯、硼酸乙酯的共沸物，而且三氧化二硼还可用一个经济方法从形成的硼酸再经脱水回收。如下式表示：



$$ROH + B_2O \longrightarrow B(OR)_3 + H_3BO_3$$

用 6 倍（摩尔）的醇经脱水酯化是得到硼酸酯的有效方法，所去除的水相当于共沸蒸馏中产生的水。在醇-氧化硼反应体系中去除水也可以用分子筛的工艺方法。如下式所示：



$$ROH + B_2O_3 \longrightarrow B(OR)_3 + H_2O$$

通常硼酸作为原料比氧化硼更便宜一些。根据水的去除情况，生产效益一般比用硼酸为原料和共沸脱水剂更高一些。

（3）酯交换法　高分子量的醇和酚的硼酸酯可以通过酯交换的方法得到。与低沸点酯（如硼酸甲酯）进行酯交换反应，低沸点的醇可通过蒸馏的方法去除。如下式所示：



$$(CH_3)_3B + ROH \longrightarrow (RO)_3B + CH_3OH$$

这种反应已应用在连续工艺过程中，这种方法的另一个改进是使用分子筛，而不是用蒸馏的方法，以吸附去除低沸点醇。

在工业生产中用硼酸法制备高沸点硼酸酯比较经济，但是酯交换方法作为实验室制法有时也很方便。

（4）其他方法　不利于硼酸、硼酐原料来制备硼酸酯的方法比较少用。

下面还介绍两个硼酸酯衍生物。

① 聚氧乙烯丙三醇硼酸酯油酸酯

别名　TB 80

结构式

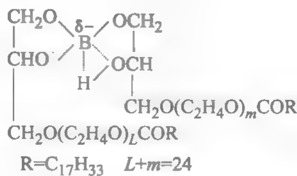


图 11-1　聚氧乙烯丙三醇硼酸酯油酸酯结构式

分子式　$C_{90}H_{172}O_{32}B_1$　　　相对分子质量　1764

性质：琥珀色透明液体，相对密度 1.10(40℃)，黏度 0.61mPa・s。

质量标准：企业标准为琥珀色透明液体，酸值≤20，黏度（25℃）0.530～0.610mPa・s，密度（20℃）1.10g/cm³±0.05g/cm³，含水量≤0.5%。

用途：用于高水基液压液中，作极压抗磨添加剂。可作有机玻璃等合成树脂和

合成纤维的抗静电剂。还可作分散剂、防腐剂、杀菌剂。

② 聚氧乙烯丙三醇硼酸酯脂肪酸酯

别名　TB 60；含硼表面活性剂 TB 60。

分子式　$C_{90}H_{174}O_{32}B_1$

结构式

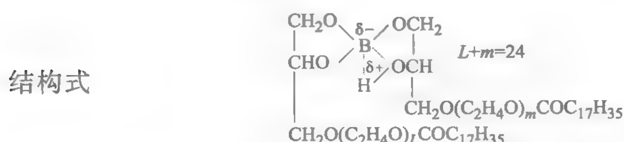


图 11-2　聚氧乙烯丙三醇硼酸酯脂肪酸酯结构式

相对分子质量 1766。

性质：琥珀色透明液体，黏度 0.29mPa・s 溶于水。

质量标准：企业标准，酸值≤20，黏度（25℃）0.28～0.30mPa・s，密度（20℃）(1.10±0.05)g/cm³，含水量≤0.5%。

用途：用作高水基液压的极压抗磨剂，也用作颜料油墨的分散剂、水泥分散剂、有机玻璃的抗静电剂等。

合成工艺：由甘油、硼酸、环氧乙烷、硬脂酸经三步反应而制得。

第三节　其他有机硼化合物

1. 特性

硼烷络合物——三甲氨基硼烷、二甲氨基硼烷及吡啶硼烷，这类化合物中二甲氨基硼烷及三甲氨基硼烷是白色固体，吡啶硼烷是无色液体。三甲氨基硼烷（白色升华固体）若无空气存在时更加稳定，加热至 125℃是稳定的。而二甲氨基硼烷则在 80℃失去氢气而形成氨基硼烷。吡啶硼烷在 100℃不分解，所有这些硼烷类在冰醋酸中是稳定的。而易被稀的无机酸所分解。其与路易斯酸相作用则生成乙硼烷。三甲氨基硼烷在 100℃有盐酸存在下完全分解为硼酸。对有机溶剂来说，吡啶硼烷易溶于苯、醚类及己烷中，也极易溶于乙醇及吡啶中，在水中，三甲氨基硼烷每日失去 2%～3%的活性氢，而三元氨则对水解有抵抗性能，所有这些硼烷类都是有毒性的。

2. 合成工艺

三甲氨基硼烷：制取三甲氨基硼烷的方法有很多，主要方法如下。

① 在−100℃，用三甲基氨与乙硼烷相互作用可迅速得到三甲氨基硼烷。

② 乙硼烷与无水胺在高真空的密闭状态下相互作用，但这个方法有很大缺点，真空技术要求高，制取量受到很大的限制。

③ 氯化三甲铵与硼氢化锂相作用，这个反应迅速而顺利，以乙醚为溶剂。



$$(CH_3)_3NHCl+LiBH_4 \longrightarrow H_2+LiCl+(CH_3)_3N:BH_3$$

最后采用蒸馏法将乙醚分离，再在真空中使硼化物升华而精制，收率可达85%，主要的损失是在物理过程中，不需要特殊的温度条件，但这个方法的主要缺点是原料不易获取。

④ 用高硼烷化合物与三甲基胺相互作用也可得到上述产品，其路线是：戊硼烷与三乙基胺相互作用，再加热分解可得三甲氨基硼烷。

吡啶硼烷：制取吡啶硼烷有以下几个方法。

在室温时，用乙硼烷与吡啶直接化合。此方法最大缺点是：生成的吡啶硼烷非常容易溶于吡啶中，这样分离困难，近来有人提出先将吡啶制成盐酸盐，再与硼氢化钠作用。



$$C_2H_5N \cdot HCl+NaBH_4 \longrightarrow C_5H_5NBH_3+NaCl+H_2$$

另外，在芳基有机硼化物中介绍如下两个化合物：

四苯硼化钠

分子式：$NaB(C_6H_5)$ 或 $C_{24}H_2OBNa$；相对分子质量 342.00。

特性：无色或白色结晶，微有吸湿性。溶于水、醇和丙酮，微溶于苯。

用途：是一个重要的分析试剂，在重量分析方面作为氨、钾、铷、铈的试剂，快速滴定和微量容量分析测定钾。同时利用它滴定分析测定脂肪族胺类、生物碱及其衍生物的试剂。另外，还用在放射分析滴定法测定。

工艺合成方法：一般采用格氏试剂与三氟化硼乙醚络合物、硼酸三丁酯、硼酸三甲酯或者氟硼酸钠在乙醚、四氢呋喃等溶剂中进行格氏反应，产物再经后处理，然后加氯化钠饱和析出四苯硼化钠。

质量标准：含量，分析纯 99%，化学纯 95%

四苯硼化锂

分子式：$LiB(C_6H_5)$ 或 $C_{24}BLi$；相对分子质量：326.19。

用途：应用在分析上，用重量分析氨、钾、铷、铈的试剂，快速滴定和微量分析测定钾。

工艺合成方法：由苯基锂和三氟化硼在乙醚溶液中反应而得。

在有机硼化物的应用方面，一些含芳基（包括芳杂环）硼化物在其他方面的用途如下。

(1) 新型无毒的船底漆中的重要成分。随着国际贸易事业的发展以及海军各种舰艇的增长需求，使得船用漆的用量越来越大，特别是船底用漆还需防止海洋微生物的附着。以前船底涂料配方中还加入一些毒性很大的有机锡化合物，而这些化合物在生产、运输及使用等过程中，造成相当大的环境危害，现在人们已经发现，一些无毒含芳基硼的有机化合物，加入到船底漆中后会防止海洋微生物的附着。在国外已将一些芳基有机硼化物广泛用于新型无毒船底漆，而避免在船底漆中使用价昂

且毒性很大的有机锡化物。

(2) 野外电缆外层常被一些啮齿类动物咬开，从而对电缆造成破坏。目前国外也有很多报道，在电缆的包覆层中加入一些芳基有机硼化合物（被视为啮齿类拒食剂），从而就防止了鼠类对电缆的破坏。

(3) 四苯硼钠被用作定量监测钾离子、铵离子及其他金属离子。一般地，钾离子、铵离子及其他许多金属离子和钠离子的盐类在水等溶剂中溶解度差别不是很大，因此钠离子与钾离子、铵离子等的定量分离是比较困难的。人们发现，四苯硼钠在水中的溶解度比较大，而钾和铵等离子的四苯硼盐在水中是不溶解的。人们根据这一性能特点，就可以用于钠离子与钾离子、铵离子等金属离子的定量分离及监测。

(4) 核物理学家发现加 B 同位素捕获中子的截面积很大，且捕获慢中子后其原子核发生裂分生成两个粒子^{7}Li和^{4}He，即发生下列反应$^{10}B + n \longrightarrow {}^{7}Li + {}^{4}He$。

该两粒子产生后在人体内运行距离仅在一个细胞内。因而可以将含^{10}B的一些有机化合物在肿瘤细胞发展过程中导入，则经慢中子照射后，即可杀死肿瘤细胞而不给其他正常细胞造成危害。该法被简称为“BNCT”方法。现在有很多报道，含^{10}B的有机化合物如图 11-3 所示。

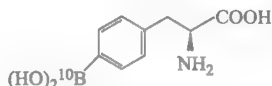


图 11-3　氨基酸

特别是在脑肿瘤的治疗中，BNCT 方法较目前通常采用的手术疗法，放射（γ射线法）及化学药物疗法等有较突出的优点。据报道，日本现在每年用该法治疗脑瘤患者多达 200～300 例。

(5) 近年来，由于 Suzuki 等首先探索并得以广泛深入发展的过渡金属催化下的有机硼化物的交叉偶联反应具有得率高、反应位置选择性和立体选择性好、各种化学官能团在反应中不发生变化、反应条件温和等优点，加之芳基硼酸稳定无毒可长期保存，因而芳基硼酸常被用在制备液晶材料及药物的合成上。

① 液晶材料多是许多芳基相连，形成很长的一个共轭体系。且在液晶分子中的特定芳环的特定位置常需要带各种特定的有机官能团。从而这类物质的制备就需采用 Suzuki 反应，即使用各种芳基硼分子与芳基卤代烃的催化交叉偶联来制备。例如，图 11-4 所示为一个共轭的多芳烃的合成。其中硝基、甲氧基跟酯基在反应中保持不变，其位置选择性也很好。

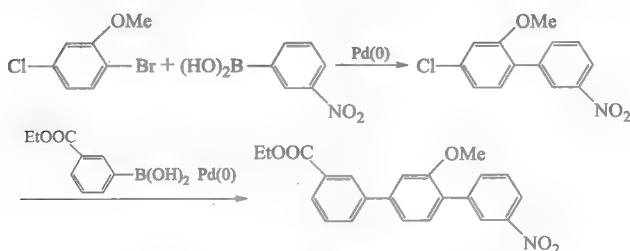


图 11-4　共轭的多芳烃的合成

②芳基（包括芳杂环）硼化合物在药物合成中的应用。下面仅举一个例子说明，在药物合成中应用有机硼试剂的偶联反应的优点（图 11-5）。

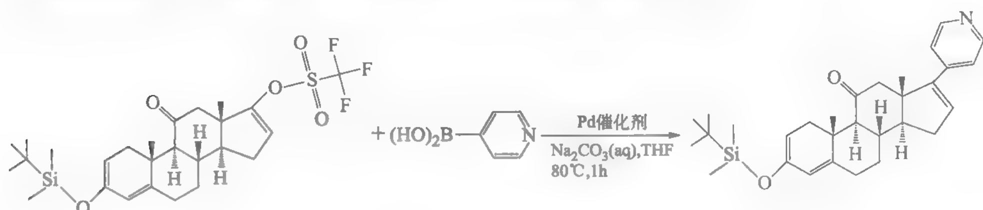


图 11-5　某药物合成

从该药物中间体的制备中可以看出，反应的位置选择性专一，其他官能团受影响，且立体空间结构保持不变。

其有机硼化物在火箭和推进剂方面的应用如下所述。

(1) 如前所述作为燃料成分，一些有机硼的化合物已经被美国和俄罗斯等国家用在运载火箭燃料及推进剂中。我国已经在此领域取得了很大的成绩，并还在继续发展中。

(2) 一些有机硼酸酯，作为键合剂已经被用在推进剂配方中，用来解决固体推进剂的力学问题。如有人报道 $B(CH_2)_x(NH)_y(OH)_z$ 类化合物应用于固体推进剂，可以很好地改善推进剂的加工性能和力学性能。

(3) 美国也曾把正己基碳硼烷用在有关型号的导弹推进剂中。正己基碳烷的使用可以提高推进剂的比冲，降低压强指数，力学性能也很好（图 11-6）。

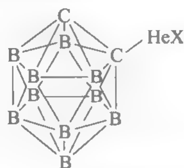


图 11-6　正己基碳烷

另外，有机硼化物在有机合成及制药工业上的一些应用。

由于有机硼化物在反应中常常具有很高的化学选择性、位置选择性和立体选择择性。所以在现代的新药合成中，常常使用到各种有机硼化物。

（1）烷基硼化合物在药物合成中的应用，如酶抑制剂 Ebelactone 的合成（图 11-7）。

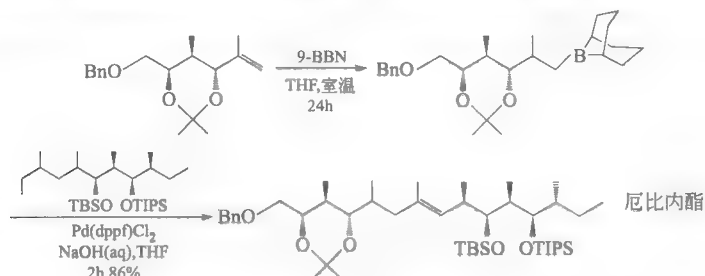


图 11-7 酶抑制剂 Ebelactone 的合成

这是一个烷基硼化物的交叉偶联例子，在该反应中烯基双键的构型及其他各手性碳原子的空间取向均得到了很好的保持。

（2）手性有机硼试剂在催化的不对称还原中的应用（图 11-8）。

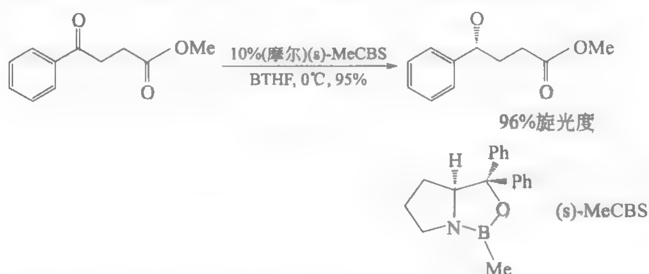


图 11-8 手性有机硼试剂在催化的不对称还原中的应用

从该反应可以看出，手性硼催化剂可以从前手性酮还原后得到立体选择性很好的手性醇。而原料中的酯基保持不变。

（3）三烷基硼氢化物作为还原剂在精细有机合成中的应用（图 11-9）。

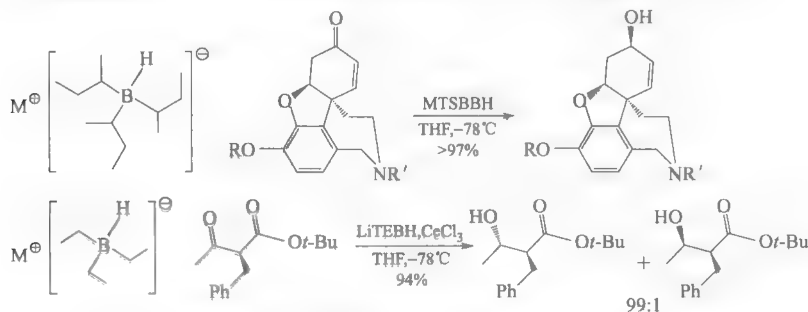


图 11-9 三烷基硼氢化物作为还原剂在精细有机合成中的应用

从上面两个例子可以看出，三烷基硼氢化物在还原反应中有很高的立体选择性和化学选择性。因而常常被应用于新药的合成中。

（4）二乙基甲氧基硼烷（MDEB）在药物合成中的应用（图 11-10）。

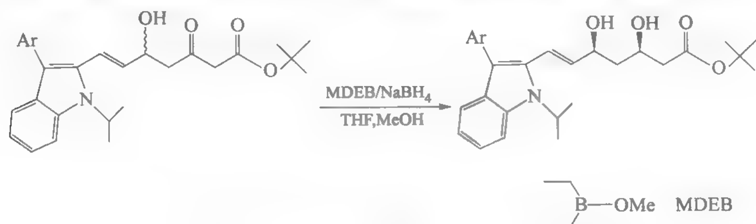


图 11-10　二乙基甲氧基硼烷（MDEB）在药物合成中的应用

从上面例子可以看出，二乙基甲氧基硼烷（MDEB）的使用，使产物的立体选择性达到了理想的效果。现已经被用于有关新药的制备中。

（5）DCBT 在药物合成中的应用（图 11-11）。

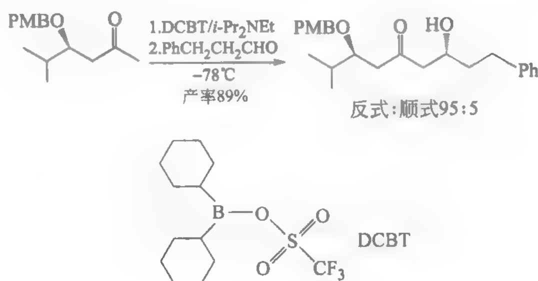


图 11-11　DCBT 在药物合成中的应用

从上述反应同样可以看出，DCBT 的应用使上述缩合反应产率高，立体选择性很好。

（6）硼烷的四氢呋喃溶液（BTHF）(图 11-12)。

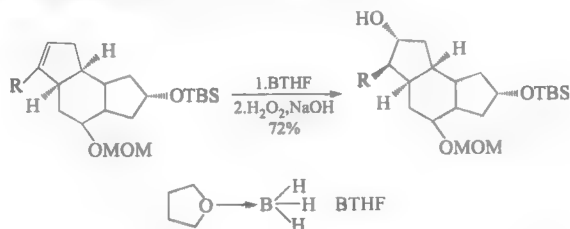


图 11-12　硼烷的四氢呋喃溶液（BTHF）

从上述反应中可以看出，产物新生成的羟基的位置选择性和立体选择性好。因而被用于有关的药物制备中。

(7) 硼烷的二甲硫醚络合物（DMSR）在药物合成中的应用（图 11-13）。



图 11-13 硼烷的二甲硫醚络合物（DMSR）在药物合成中的应用

在上面反应中，在（s)-MeCBS 的催化下，DMSB 以接近定量的收率、优秀的选择性，将前手性酮还原为所需要的手性醇。因而应用于有关新药的合成中。

有机硼化物的应用还有很多，上述仅举一些典型的例子做一简单介绍。总之，有机硼化物虽然制备繁难，但是其有很优越的性能，随着高科技的发展，有机硼化物将会得到越来越多的应用。

第四节 发展前景

随着精细有机合成方法的进一步创新和优化、新型药物的开发以及一些新型特种性能材料的发展需求，一些新的具有特殊优良性能的反应试剂、反应方法应运而生。在许多发展的新试剂中，诸多硼试剂是很受关注的，尽管硼试剂的制备成本一般都较高，但是许多硼试剂在立体选择性、位置选择性、官能团选择性以及手性等方面都具有无与伦比的优越性，因而在一些质量高而效果优越的新药制备中已经得以应用。

在我国最先应用于一些甾体类药物的合成中的硼试剂是硼氢化钾（或叫钾硼氢，分子式是 KBH_4），由于钠硼氢（分子式是 $NaBH_4$）在溶剂的适用性能等方面都比钾硼氢好，加之每公斤价格与钾硼氢相当，每公斤中可供利用的硼氢负离子（BH_4^-）的含量高，因而在国外被广泛使用。近年来，我国也开始制备较纯的钠硼氢，在这方面其工艺技术尚需提高，以降低钠硼氢之成本，以大量代替钾硼氢，从而进一步发展我国的硼工业和精细有机合成工业。

一、钠硼氢的衍生物

为了提高硼氢化物的还原选择性，人们对钠硼氢还原剂进行改良，从而衍生出许多新的硼化物还原剂，如：三乙酰氧基硼氢化钠［$NaBH(OAc)_3$］，氰硼氢化钠［$NaBH(CN)_3$］，四甲基三乙酰氧基硼氢化铵［$Me_4NBH(OAc)_3$］等，这些试剂已被用于一些药物的制备中。如抗肿瘤药物（+)-Discodermolide(3) 的制备中就用到 Me_4NBH（$OAc)_3$（图 11-14)。

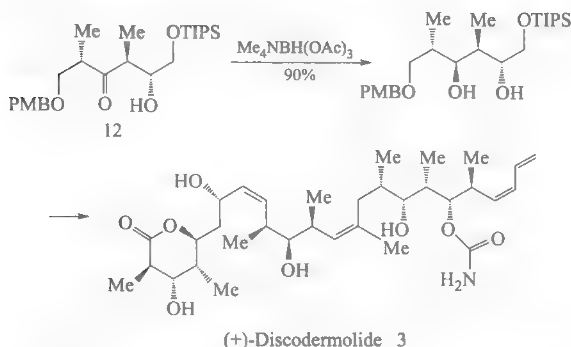
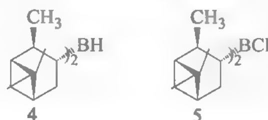


图 11-14　抗肿瘤药物（+)-Discodermolide(3) 的制备

二、手性硼试剂

1. α-蒎烯类硼试剂

α-蒎烯类硼试剂由（+）或（一)-α-蒎烯与硼烷反应制得，常用的有二-(-3-蒎基）硼烷（Ipc_2BH，4）和氯代二-(-3-蒎基）硼烷（Ipc_2BCl，5）等。



这类试剂常用来还原前手性酮而得到所要的手性醇，现在已被用于制备手性药物中，如 L-699392(6) 具有白三烯受体活性，可用于哮喘及相关疾病的治疗。在其制备过程中就用到了（一)-Ipc_2BCl（图 11-15)。

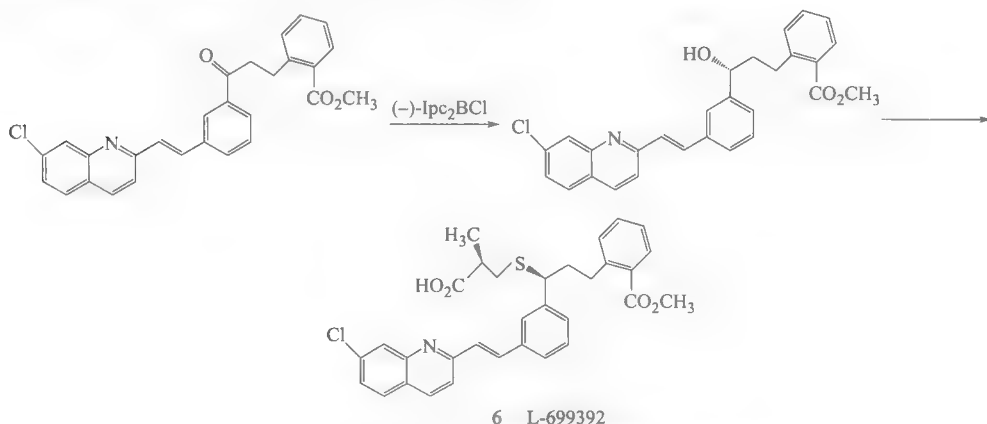


图 11-15　L-699392(6) 的制备

L-699392(6) 已能公斤级生产，其光学纯度 ee 值达 99.5%。

氟西汀（Flouxeine，7）为临床常用的抗抑郁药，上市商品为消旋体。最新研

究发现用（—)-Ipc_2BCl 还原 3-苯甲酰基丙酸甲指（8）得到 R 型内酯（9），进一步反应可得到 S-氟西汀（7)(图 11-16)。其光学纯度 ee 值可达 97.5%。

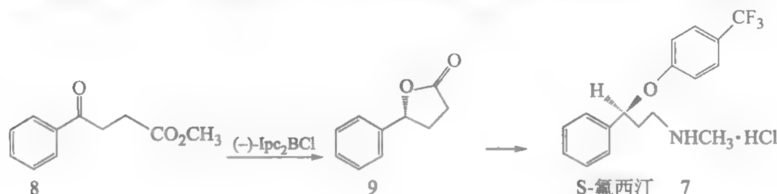


图 11-16 S-氟西汀（7）的制备

Trecetilid(10) 是新型Ⅲ类抗心律失常活性化合物，其关键中间体（11）也是通过手性硼试剂（—)-Ipc_2BCl 参与的不对称还原反应制备得到的（图 11-17)。在合适的条件下，其光学纯度 ee 值可达到 97%。

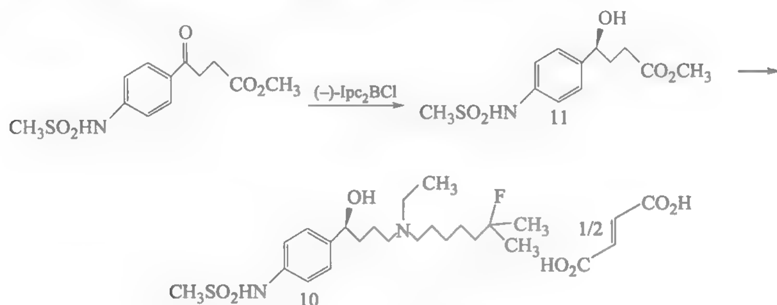


图 11-17 Trecetilid 的合成

布林佐胺（Brinzolamide，12）是一种新型杂环磺胺类碳酸酐酶抑制剂，可降低眼内压，治疗青光眼，是用（+)-Ipc_2BCl 作还原剂，按图 11-18 的路线制得其产物，其光学纯度 ee 值大于 98%。

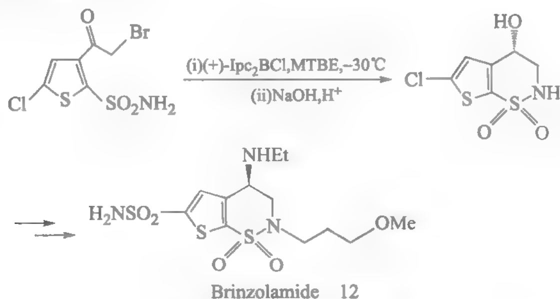


图 11-18 布林佐胺的制备

2. 手性噁唑硼烷

手性噁唑硼烷是用在催化不对称还原中，目前应用较多的是 3,3-二苯基-1H，

3H-四氢吡咯并［1,2-c］［1.2.3］噁唑硼烷（CBS，13）和1-甲基-3,3-二苯基-1H，3H-四氢吡咯并［1,2-c］［1.2.3］噁唑硼烷（MeCBS，14）。

CBS(13）和MeCBS(14）的合成是以（R/S)-脯氨酸为原料，其合成路线如图11-19所示。

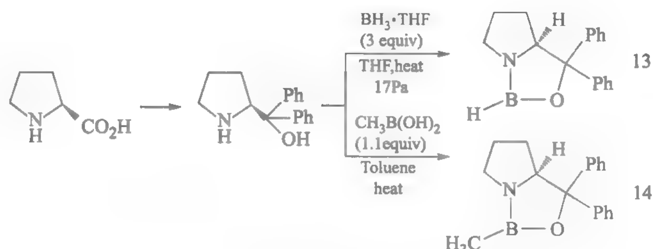


图11-19　CBS(13）和MeCBS(14）的合成

用手性噁唑硼烷作催化剂，用 BH_3 作还原剂，可将各种酮类（芳杂酮，α，β-烯酮，α，β-烯酮或大位阻的脂肪酮）还原成所需的手性醇，一般产物的收率和光学纯度都很高。而且分子内存在的其他官能团也不受影响，因而它在手性药物的不对称研制以及工业化生产中都得到了广泛的应用。

依替米贝（Ezetimibe，15）阻断胆固醇肠吸收的降血脂药物，其结构中有3个手性碳原子，其中带羟基的S型手性碳原子就是通过手性硼试剂参与的还原反应获得。依替米贝的合成如图11-20所示。其产物的光学纯度也很好，ee值大于98%。

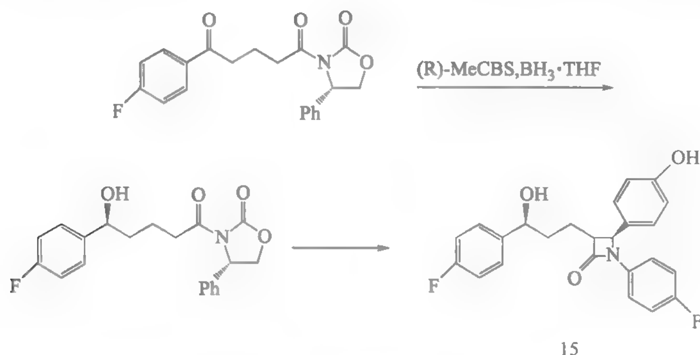


图11-20　依替米贝的合成

角鲨多胺（Squalamine，16）是一新的抗肿瘤血管生成的甾体类化合物，已进入抗肿瘤的Ⅱ期临床研究。在它的合成中也采用（R)-MeCBS催化 BH_3・THF还原相关的α,β-烯酮成手性醇，再几步处理得到产物角鲨多胺（图11-21)。

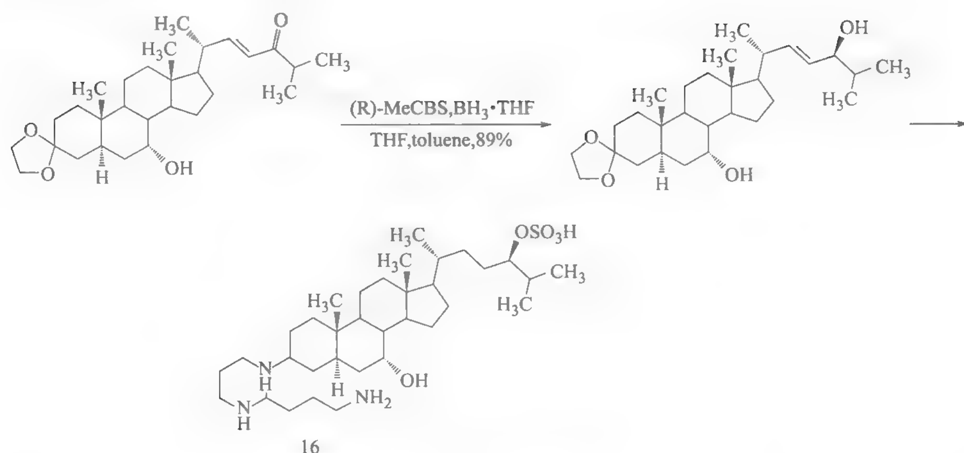


图 11-21　角鲨多胺的合成

地诺帕明（Denopamine）、异丙基肾上腺素（Isoproterenol）、沙美特罗（Salmeterol）、福莫特罗（Formoterol），以前都是以消旋体供应的，现在人们发现 R 型的活性好，于是在其合成方法中采用（R)-MeCBS 等手性噁唑硼烷作催化剂，用 BH_3·THF 来立体选择性还原 2-卤代-取代苯乙酮成（R)-2-卤代-1-取代苯乙醇(17)，并以 17 为原料可分别制得（R)-地诺帕明（18），（R)-异丙基肾上腺素(19)，(R)-沙美特罗（20）及（R)-福莫特罗（21），如图 11-22 所示，用此法合成的这类 β 肾上腺素受体激动剂都具有较高的光学活性，其药理活性比相应的消旋体高得多。

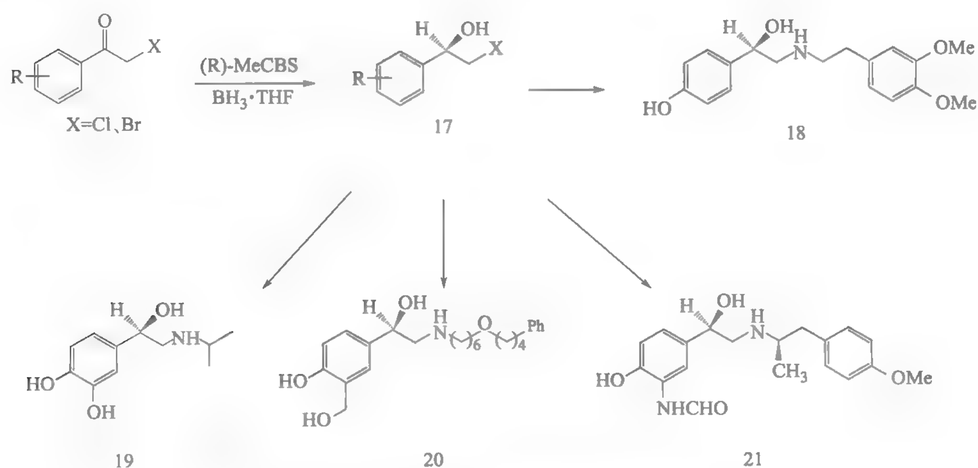


图 11-22　合成 β 肾上腺素受体激动剂

三、烷基硼试剂

1. 三乙基硼烷（BEt_3）

烷基硼试剂中的三乙基硼烷（BEt_3）和二乙基甲氧基硼烷（$MeOBEt_2$）已经可进行工业化生产。其中三乙基硼除了作为火箭燃料的组分外，而且它还是自由基反应的引发剂，用作某些聚合反应的催化剂和胶黏剂的固化剂。在精细有机合成方面被用在某些含 1,3-syn-二醇结构单元的药物制备中。如埃坡霉素 A（Epothilone A，22）和埃坡霉素 B（Epothilone B，23）是作用于细胞微管的抗肿瘤药物，在它的制备中其关键一步是用三乙基硼和钠硼氢来还原相应的 β-羟基酮得到 syn-二醇，如图 11-23 所示。

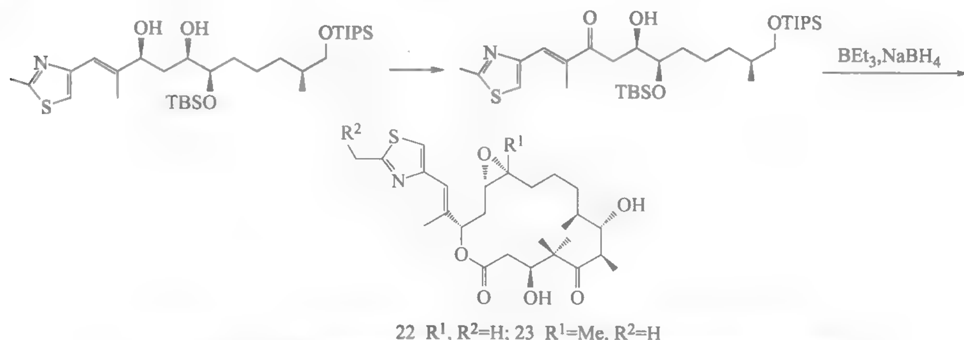


图 11-23 用三乙基硼和钠硼氢来还原相应的 β-羟基酮得到 syn-二醇

2. 二乙基甲氧基硼烷（$MeOBEt_2$）

二乙基甲氧基硼烷比起三乙基硼烷来，其自燃程度低，因而使用起来较为安全。同时它与钠硼氢配伍来还原 β-羟基酮成 1,3-syn-二醇其立体选择性更高。因而较广泛地用在许多他汀类新药制备中。

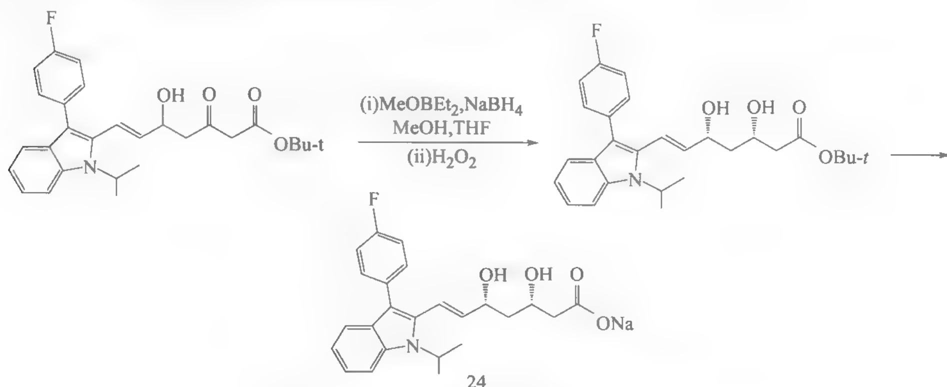


图 11-24 氟伐他汀钠（24）的制备路线

如氟伐他汀钠（24）的制备路线如图 11-24 所示。其产物二醇的立体选择性为 syn∶anti＝99∶1。

在阿托他汀（25）的制备中其关键中间体（3R,5R)-syn-二醇（26）的合成也用到 $MeOBEt_2/NaBH_4$，产物的光学纯度 ee 值大于 98%（图 11-25）。

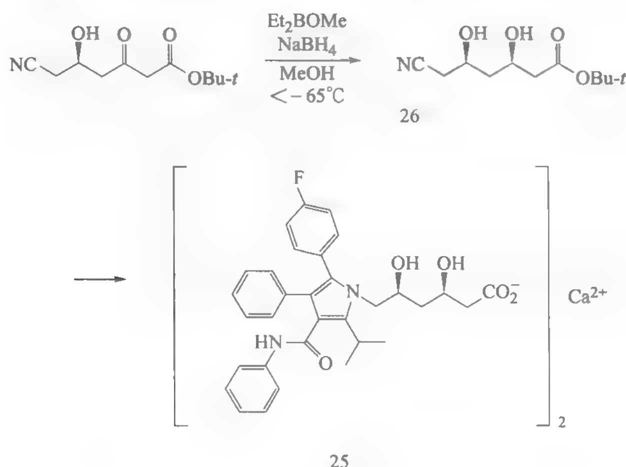
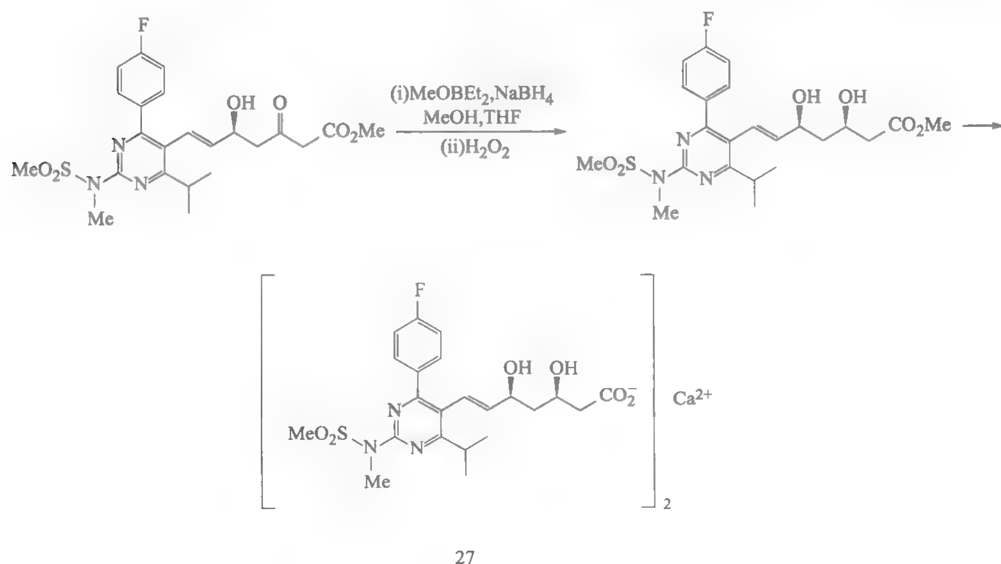


图 11-25 阿托他汀（25）的制备

在瑞舒伐他汀（27）和匹伐他汀钙（28）的合成中也用到了 $MeOBEt_2/NaBH_4$，合成路线如图 11-26 所示。



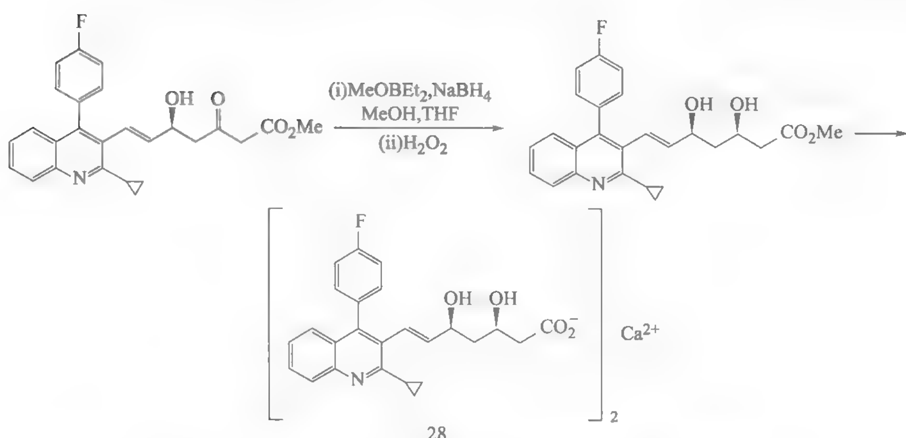


图 11-26　瑞舒伐他汀（27）和匹伐他汀钙（28）的合成

四、BH_3 的各种配位化合物

1. 硼烷四氢呋喃溶液（BH_3 · THF）

除上述的用手性噁唑硼烷作催化剂还原前手性酮类成手性醇之使用外，它还被广泛使用于不饱和碳键的硼氢化反应和一些官能团的选择中。

在有可能被还原的酯基存在下优先选择性还原羧基成醇，如图 11-27 所示。其产物纯度可达 99%，产率为大于 75%。



$$EtO_2C(CH_2)_4CO_2H \xrightarrow{BH_3 \cdot THF} EtO_2C(CH_2)_4CH_2OH$$

图 11-27　优先选择性还原羧基成醇

又如在有硝基存在的情况下，BH_3 · THF 选择性地把酰胺基团还原成相应的胺，硝基不受影响，如图 11-28 所示。



图 11-28　BH_3 · THF 选择性地把酰胺基团还原成相应的胺

从下述反应中也可看出 BH_3 · THF 进行有关烯烃的硼氢化反应后经氧化得到高位置及立体选择性的醇的例子，如图 11-29 所示。

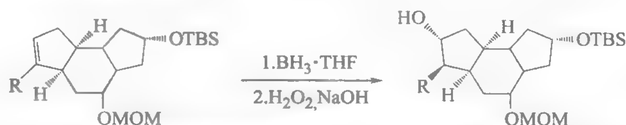


图 11-29　BH_3 · THF 进行有关烯烃的硼氢化反应后经氧化得到高位置及立体选择性的醇

所以由于 $BH_3 \cdot THF$ 试剂有以上许多优良的反应性能，所以目前已被大量用于精细有机合成的新药的研制和生产中。

2. 二甲基硫醚硼烷络合物（$BH_3 \cdot Me_2S$）

由于硫醚中的硫原子比 THF 中的氧原子对 BH_3 有较强的配位能力。故可以制备得到很高浓度的 $BH_3 \cdot Me_2S$（可达 10mol/L）。而其反应活性及选择性也基本与 $BH_3 \cdot THF$ 相当。因而有许多地方也都用 $BH_3 \cdot Me_2S$ 来代替 $BH_3 \cdot THF$ 而用于新药的研制和生产中。现在世界上对 $BH_3 \cdot Me_2S$ 需求也很大。其唯一缺点是 Me_2S 有臭味。

3. 各种胺类硼烷络合物

目前在工业上应用较多的是二甲胺硼烷和吗啉硼烷，该类硼烷较上述硼烷络合物在水溶液中有一定的稳定性，因而除在一些特殊场合用于硼氢化反应外，在工业上还大量应用于 Ni-B 化学镀，由它们构成的镀液的温度和 pH 值使用范围较宽，稳定性较好，镀液寿命长等优点，同时也有用于其他稀贵金属（如 Cu，Cr，Au，Pt，Rh 等）的化学镀。

五、三烷基硼氢化锂

三烷基硼氢化锂有优越官能团选择性，特别是可以用于脱去含硫基团而成为相应的烷烃，如图 11-30 所示。

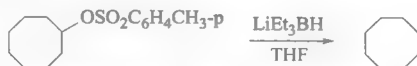


图 11-30　三烷基硼氢化锂用于脱去含硫基团而成为相应的烷烃

在工业化学方法合成辅酶 Q-10 的有关反应中间体制备的关键步骤中就曾用 $LiEt_3BH$。

从下面三个例子中可以看出三烷基硼氢化锂有很好的立体专一性，如图 11-31 所示。正是由于三烷基硼氢化锂有这样良好的反应性能，现在也被广泛应用于新药研发中。

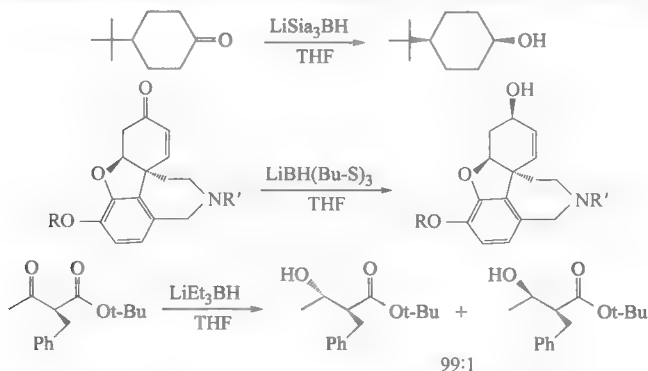


图 11-31　三烷基硼氢化锂有很好的立体专一性

六、芳基（包括芳杂环）硼化物

1. 三芳基硼化物

人们发现三芳基硼是啮齿类动物的拒食剂，因此在国际有报道电缆外层的塑料配方中含有此类化和物，就可防止电缆的破坏，同时还发现该类化合物可以防止海洋生物在船底的附着，因而在日本已被代替有机锡来制备船底用漆，其用量相当大。

2. 各种芳基（包括氮、氧、硫各种杂环等）**硼酸**

目前这类化和物的需求品种很多，包括不同的芳环上带有各种不同的取代基（包括硝基、氰基、各种卤素、羧基、羰基、酯基等吸电子基以及烷基、烷氧基、氨基等给电子基）的芳基硼酸以及各种芳杂环的硼酸。这类硼酸目前主要用于合成制备各种不同结构的新的液晶材料和新的药物中。其品种有数百种之多，总数量可达数百吨。随着精细有机合成的发展，其需求品种还会越来越多，数量也会越来越大。这类化合物的合成制备主要是以芳基卤化物为原料，通过制备格氏试剂或锂试剂再与硼酸酯类反应而得到，如图 11-32 所示。

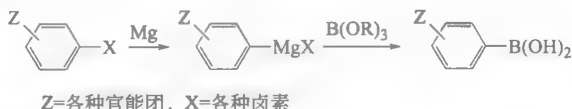


图 11-32　芳基硼酸以及各种芳杂环的硼酸的制备方法一

但是该方法有一定的局限性，当芳基卤化物带有一些能与金属试剂反应的官能团（如羧基、羟基、羰基、一些硝基、氰基等）存在时，则不能直接使用该路线。另一个较常用的制备方法如图 11-33 所示。

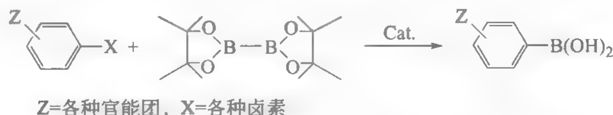


图 11-33　芳基硼酸以及各种芳杂环的硼酸的制备方法二

该反应方法是不大受上述一些官能团存在的限制，因而是上一个方法的补充。该方法还需使用其他硼酯作原料，因而后者的需求就很大，估计目前就需求近百吨之多。

总之，近几十年来由于有机硼化学的发展，为精细有机合成提供了许多高选择性的合成方法。因而许多有机硼化物都被广泛地用于各种新的高效药物和特种材料的制备过程中。而随着一些新药的发展，对有机硼试剂的品种和数量将会提出更大的需求。

参 考 文 献

[1] 郑学家主编，肖景波，李武，高佳令副主编. 硼化合物生产与应用. 北京：化学工业出版社，2007：5-6.

[2] 李华昌，符斌主编. 实用化学手册. 北京：化学工业出版社，2006：27-35.

[3] 杨丽霞，闵光辉，于化顺等. CaB_6 陶瓷研究的进展. 硅酸盐学报，2003，7：687-690.

[4] 苗赫濯，关振铎，崔国文. 高温结构陶瓷. 化工百科全书，第5卷. 北京：化学工业出版社，1993：720-722，726-733.

[5] 宋明志. 六方氮化硼工业简述. 硼矿与硼化学品，2009，1-2：20-25.

[6] 肖景波，徐丽云. 四水八硼酸钠的发展现状及展望. 硼矿与硼化学品，2009，1-2：6-7.

[7] 张国军，殷庆令，金宗哲. 精细陶瓷. 化工百科全书，第15卷. 1997：936-939.

[8] 化学工业出版社组织编写. 中国化工产品大全（第三版）下卷. 北京：化学工业出版社，2005.

[9] 曹仲文. 碳化硼芯块的应用 先进陶瓷及无机非金属材料. 北京：科学出版社，2007：178-187.

[10] 朱文祥主编. 硼族元素. 无机化合物制备手册. 北京：化学工业出版社，2006：395-400.

[11] 刘开祺，徐强，张会军主编. 金属陶瓷制备与应用. 北京：冶金工业出版社，2008：1-4，258-332.

[12] 李荣久主编. 陶瓷复合材料. 北京：冶金工业出版社，2004：268-296.

[13] 江东亮. 碳化硼陶瓷材料研究与进展. 硼行业发展论坛论文集，2008，9：1-2.

[14] 宁桂玲. 高纯度硼化合物产品技术与应用市场分析. 硼行业发展论坛论文集，2008，9：12-15.

[15] 钕铁硼磁体市场情况看好. 硼矿与硼化学品，2004，6：22.

[16] 二硼化镁超导电性研究的新进展. 硼矿与硼化学品，2003，2，3，22：11

[17] 聂颖. 燕丰无机盐晶须材料的研究和应用. 中国化工学会无机酸碱盐专业委员会（会刊）. 无机盐技术，2009，1：20-21.

[18] 全跃主编. 硼及硼产品开发和应用前景. 大连：大连理工大学出版社，2008，7：88，230-233.

[19] 郑学家. 硼及硼产品开发和应用前景. 无机盐工业，2004，4：7.

[20] 郑学家. 硼族氟化物. 化工百科全书，第5卷. 1993：26-38.

[21] 张向东. 碱溶液中的硼氢化钠制氢研究. 硼工业，2008，6：252-257.

[22] 郑学家. 无机硼-碳化合物（碳化硼）结构组成性质及其应用. 庆祝中国硼工业50周年论文集，2005：44-50.

[23] 郑学家、孟宪友. 大力发展金属陶瓷——新型功能性材料. 庆祝中国硼工业50周年论文集，2005：52-53.

[24] 郑学家. 含硼非晶形金属材料之工艺开发. 庆祝中国硼工业50周年论文集，2005：75-77.

[25] 郑学家. 硼及其在化学性质上的应用前景. 庆祝中国硼工业50周年论文集，2005：37.

[26] 郑学家. 我国硼砂生产的技术创新——碳碱法硼砂工业化40周年（1963—2003）. 庆祝中国硼工业50周年论文集，2005：78-79，88.

[27] 郝占忠，张建良，王斌. 稀土硼化物发展展望及对策. 庆祝中国硼工业50周年论文集，2005：188-191.

[28] 宁桂玲，倪坤. 我国硼精细人工现状与展望. 硼铁矿加工. 北京：化学工业出版社，2009：207.

[29] 倪坤. 硼精细化工及含硼材料开发及展望. 硼铁矿加工. 北京：化学工业出版社，2009：276 279.

[30] 刘其昌. 国外硼工业生产开发及展望. 硼化物通讯，1989：2.

[31] 徐克勋总编. 辽宁化工产品大全. 沈阳：辽宁科学技术出版社，1994：66-74.

[32] 冉启培，姚樾，郑学家，杨子怀. 硼化物的制造与应用，沈阳：辽宁科学技术出版社，1985：

590-598.
[33] 郑学家. 大力发展含硼材料和硼精细化工. 辽宁化工，1999，4.
[34] 于金芝，周鼎. 三氟化硼乙醚络合物合成与应用. 大连化工：1993.
[35] 刘幽若. 发展循环经济综合利用硼矿. 庆祝中国硼工业 50 周年论文集，2005：6-7.
[36] 鑫晓. 多硼酸钠法生产硼酸新工艺. 庆祝中国硼工业 50 周年论文集，2005：89-90.
[37] 宋明志. 无定形元素硼. 二硼化钛及二硼化锆合成及应用（论文），2009：1-10.
[38] 刘其昌，李连成，张秀娟. 我国无机盐工业现状及展望. 无机盐工业，1997，4：17-22.
[39] 刘红光，陶连印，乐志强，姜世光. 中国无机盐产品大全，2006：110-127.
[40] 钟剑初，胡德生. 硼酸钙的合成与应用. 硼工业发展论坛论文集，2006，9：43-56.
[41] 欧育湘编著. 实用阻燃技术. 北京：化学工业出版社，2006，9：165-167.
[42] 郑学家. 硼酸钙的工业生产与应用. 中国无机盐，2001，4：10-11.
[43] 张吉昌. FB 阻燃剂的合成与应用. 庆祝中国硼工业 50 周年论文集，2005：337-338.
[44] 郑学家，张吉昌主编. 硼和全国硼企业手册，2005：61-80.
[45] 王佩琳. 无机盐行业回顾与展望. 中国无机盐工业优秀论文集，2006：1-10.
[46] 中国硼工业 50 周年回顾与展望. 中国无机盐工业优秀论文集，2006：44-45.
[47] 李国忠. 45 年的历程，45 年的丰碑——纪念中国硼工业建立 45 周年. 庆祝中国硼工业 50 周年论文集，2005：320-321.
[48] 冉启培. 庆祝中国硼工业建立 45 周年. 庆祝中国硼工业 50 周年论文集，2006：319-320.
[49] 陶连印，郑学家主编. 硼化合物的生产与应用. 成都：成都科技大学出版社，1992：144.
[50] 徐利华. 论非金属矿的综合利用（在 2009 年全国硼专家组协作组年会上的报告）. 2009：4.
[51] 冯本和，田全生. 配加硼泥提高烧结矿质量的研究. 烧结球团，1994，3：15.
[52] 郎建峰，李建国，张玉柱. 烧结矿添加硼-镁复合添加剂工业试验. 矿产综合利用，2000，2：26，28.
[53] 邹旭华. 新型阻燃剂硼酸锌的合成研究. 应用化工，2001，30（4）：32-34.
[54] 林苗，郑利民，江红等. 新型含硼阻燃剂的合成、表征及其性能的研究. 印染，2000，20（3）：8-10.
[55] 王玉时，章霁. 硼素营养及硼肥在农作物中的应用. 安徽农业科学，2004，32（4）：791，792.
[56] 詹苏亚. 钕铁硼永磁的发展现状与应用市场. 微特电机，2001，29（4）：39，40.
[57] 罗安涛. 硼酸萤石法制备三氟化硼工艺. 辽宁化工，2002.（9）：397-398.
[58] 天津化工研究院. 无机盐工业手册（下册）. 第 2 版. 北京：化学工业出版社，1996：1230-1232.
[59] 晓非. 世界硼矿资源及开发利用近况. IM&P 化工矿物与加工，1998，（8）：21.
[60] 刘然，薛向欣，姜涛等. 硼及其硼化物的应用现状与研究进展. 材料导报，2006，20（6）：1-4.
[61] 张丽清，刘素兰，朱建新等. 硼铁矿资源综合利用研究现状与进展. 矿产综合利用，2000，3（6）：34-36.
[62] 李文光. 我国硼矿资源概况及利用. IM&P 化工矿物与加工，2002.（9）：37.
[63] 赵庆杰，高明辉. 新型含硼添加剂初探. 辽宁冶金，1995，（4）7-9.
[64] 吴小王，钟辉，胡克伟. 镁盐晶须增强材料的研究及应用. 化工新型材料，2005，33（12）：13-16.
[65] 李武. 无机盐须. 北京：化学工业出版社，2005，
[66] 胡克伟，李东升，孙彦军. 硼酸镁晶须增强材料的制备和应用. 广东微量元素科学，2006，13（4）：14-16.
[67] 戴静，王敏，张金才. 硼酸盐晶须在复合材料中的应用. 化工矿物与加工，2005，（10）：36-38.
[68] 李慧青，张旖，孙萱等. 若干无机盐晶须的研究状况品与展望. 无机盐工业，2002，34（2）：17-20.
[69] 李强，周启立，宋晓莉. 硼酸镁晶须的制备及应用. 无机盐工业，2004，36（2）：13-14.
[70] 李武，靳治良，张志宏. 无机晶须材料的合成与应用. 化学进展，2003，15（4）：264-274.

[71] 李慧青，张淑芬，张旖等. 新型增强材料　　硼酸镁晶须. 化工新型材料，2001，29 (1)：16-18.
[72] 边绍菊. 硼酸镁晶须的优化制备及生长过程分析探讨. 中国科学院研究生院硕士学位论文，2007.
[73] 罗俊杰. 硼酸镁纳米材料的制备和表征. 华中师范大学硕士学位论文，2007.
[74] 王国强，李慧青，张旖等. 硼酸镁晶须的制备方法. CN 200310122014，2，2004-12-12.
[75] 靳治良，李武，张治宏等. 硼酸镁晶须的合成研究. 无机盐工业，2003，35 (3)：22-24.
[76] 靳治良，李武，张治宏等. 硼酸镁晶须的制备工艺. CN 03134286. 8，2004-12-08.
[77] 边绍菊，李洁，乃学瑛等. 硼酸镁晶须的制备及生长机理初探. 盐湖研究，2007，15 (2)：45-49.
[78] 刘启波，谢启义，林山等. 硼酸镁晶质的制备方法. CN 200610045984. 0，2006-10-11.
[79] 胡克伟，李东升，孙彦军. 硼酸镁晶须增强材料的制备和应用. 广东微量元素科学，2006，13 (4)：14-16.
[80] 胡克伟，钟辉，吴小王. 镁盐晶须填充材料的研究进展和应用前景. 广州化学，2005，30 (4)：59-63.
[81] 杨建元，钟辉. 一种高长径比硼酸镁晶须合成方法. CN 200610008483. 5，2006-07-26.
[82] 汪海东，原力，魏敬华. 微波固相法合成硼酸镁晶须. 盐湖研究，1998，6 (2-3)：98-102.
[83] 李武，Valy V M. 纤维硼镁石的高温水热合成研究. 盐湖研究，1996，4 (3-4)：43-47.
[84] 向兰，朱万诚，朱慎林. 一种硼酸镁晶须的水热合成制备方法. CN 200610113032. 8.
[85] 江继伟，汪雷，杨青等. 溶胶-凝胶法制备硼酸镁纳米棒. 无机材料学报，2006，21 (4)：833-837.
[86] 曹秀军，朱卫兵，韩陈等. 纳米硼酸镁的制备及其应用. 盐业与化工，2007，36 (4)：13-15.
[87] 陈尔凡，田雅娟，周本康. 晶须增强体及其复合材料研究进展. 高分子材料科学与工程. 2002 (4)：4-9.
[88] 马晓燕，梁国正，贾巧英. 晶须在复合材料中的应用. 材料导报，2001 (7)：44-47.
[89] 胡晓兰，梁国正. 硼酸铝晶须/双马来酰亚胺树脂摩擦磨损性能. 复合材料学报，2004，21 (6)：21-26.
[90] 毕刚，王浩伟，吴人洁等. 硼酸铝晶须增强 ZL109Al 复合材料的界面反应性. 材料工程，2000，(1)：27-30.
[91] 胡晓兰，朱光明，梁国正. 硼酸铝晶须及其在聚合物基复合材料中的应用. 宇航材料工艺，2002，(2)：12-17.
[92] 党争光. 无机晶须的应用现状. 辽宁化工，2007，36 (11)：777-780.
[93] 金亚旭，华林. (Ni-P)-钛酸钾晶须化学复合镀层的制备与耐蚀性. 电镀与精饰，2007，29 (3)：1-3.
[94] 华林，金亚旭. 自润滑镍-磷-钛酸钾晶须化学复合镀层的共沉积机制. 润滑与密封，2007，32 (10)：93-96.
[95] 王湃，孙铁军. 硼酸铝晶须的应用与制备. 无机盐工业，2006，38 (10)：16-17.
[96] 刘孝敏. 工程材料的微细观结构和力学性能. 合肥：中国科学技术大学出版社，2003：225-270.
[97] 李宁. 化学镀实用技术. 北京：化学工业出版社，2004：176-200.
[98] 赵铭姝，翟玉春等. 高温溶剂法制备硼酸铝晶须的研究. 材料科学与工艺，1998，6 (3)：81.
[99] 毕刚，王浩伟等. 陶瓷质晶须及其在复合材料中的应用. 材料导报，1999，13 (5)：55.
[100] 冯新，吕家桢等. 钛酸钾晶须在复合材料中的应用. 复合材料学报，1999，16 (4)：1.
[101] 隗学礼等. 发明专利申请公开说明书，CN1093065.
[102] 雷运生，孙江勇. SiCP，Al 复合材料组织及性能的研究. 广东有色金属学报，2006，16 (1)：22-26.
[103] 岳涛，高世扬，朱黎霞等. 无机镁盐晶须的应用研究进展. 无机盐工业，2003，35 (4)：11.
[104] 赵铭姝等. 硼酸铝晶须的生长机理. 化工冶金，1998，19 (4)：365-369.

[105] 张弱，赵彦明. 硼酸镁纳米带的制备、结构和生长机理. 物理化学学报，2006，22 (1)：110-113.

[106] 张冰等. 熔盐法合成莫来石晶须. 无机化学学报，2005，21 (2)：277-281.

[107] 靳治良. 硼酸镁晶须材料的合成研究-三元体系 K^+ 、$Mg^{2+}//B_4O_7^{2-}$-H_2O 25℃相关系的研究. 北京：中科院研究生院，2003.

[108] 李玉贤等. $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 热分解机理的研究. 河南化工，1999，(12)：16-17.

[109] 周云波. 对氯化镁（$MgCl_2 \cdot 6H_2O$）热分解机理的探讨. 文山师专学报，1999，1 (1)：43-46.

[110] 谭风宜，杨晓燕，贾艳秋. 镁盐晶须改性尼龙 6 的研究. 塑料助剂，2004，(3)：27-29.

[111] 刘春林，姚汝奇. 镁盐晶须聚丙烯复合材料的研究. 塑料工业，2003，31 (8)：18-21.

[112] 高世扬，陈学安，夏树屏. 盐卤硼酸盐化学研究进展. 化学通报，1999，48 (12)：1049-1054.

[113] 孙新华. 硼酸铝晶须的应用与制备. 化工新型材料，1998，26 (4)：33-35.

[114] 徐兆瑜. 晶须的研究和应用新进展. 化工技术与开发，2005，34 (2)：11-17.

[115] 崔小明. 无机晶须的研究和应用进展. 精细化工原料及中间体，2007，(5)：25-28.

[116] 张大海，冯丽娟，李先国等. 镁盐晶须的研究进展. 海湖盐与化工，2003，33 (1)：4-8.

[117] 孟季茹，赵磊，梁国正等. 无机晶须在聚合物中的应用. 化工新型材料，2001，29 (12)：1-6.

[118] 靳治良，张志宏，李武. 无机盐晶须材料的研究进展. 海湖盐与化工，2002，31 (5)：4-12.

[119] 苑金生，蒋冬青. 新型晶须增强材料. 中国非金属矿工业导刊，2006，(6)：61-62.

[120] 岳涛，高世扬，朱黎霞等. 无机镁盐晶须的应用研究进展. 无机盐工业，2003，35 (7)：11 12.

[121] 王洋，钟辉，张珍. 镁盐晶须的研究进展. 矿产综合利用，2007，(6)：27-29.

[122] 营口兄弟硼镁化工有限公司. 硼酸镁晶须的制备方法. CN1873912A，2006.

附录一　硼产品及含硼新型材料质量标准及参考规格

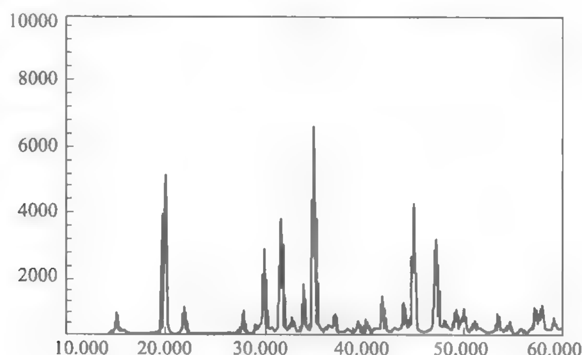
硼酸镁晶须　产品质量标准

① 直径：1～2μm。

② 长度：10～50μm。

③ 无团块。

④ 经X衍射分析仪分析，无其他晶体或杂质存在（硼酸镁晶须的X衍射晶相谱图如附图1所示）。



附图1　硼酸镁晶须的X衍射晶相谱图

硼酸镁晶须产品检测依电子显微照片及X衍射图谱进行分析。

六硼化镧粉末　质量规格见附表1所列。

附表1　六硼化镧粉末质量规格

指标名称	指　　标		指标名称	指　　标	
六硼化镧(LaB_6)含量/%	99.9	99.5	碳(C)/%	≤0.5	
硼(B)/%	31～33		氧(O)/%	≤0.7	
氮(N)/%	≤0.5		平均粒径/μm	1.5～2.5	8～12

钕铁硼　产品规格：

日本住友特殊金属公司产品规格。

烧结钕铁硼磁体牌号NEOMAX。

普通牌号，磁能积30～40MGOe。

高矫顽力磁体 iH_c≥17kOe，最大磁能积 $(BH)_{max}$=27～35MGOe。

特高矫顽力磁体 iH_c≥21kOe。

国内一厂家钕铁硼永磁体产品（NYC-27 牌号）：

最大磁能积 $(BH)_{max}$＝25～28MGOe，矫顽力磁体 iH_c8.5～10.2kOe。

氧化硼

产品规格：彩色显像管用氧化硼和其他工业用氧化硼的质量指标见附表 2 所列。技术要求如下所述。

粒度 240 目以下 90％以上通过。

附表 2　氧化硼的质量指标　　单位：％

指标名称	指标	指标名称	指标
三氧化二硼(B_2O_3)	≥98.8	三氧化二铁(Fe_2O_3)	≤0.1
二氧化硅(SiO_2)	≤0.3	氧化钙(CaO)	≤0.05
钠(Na)	≤0.1	附着水(包括结晶水)	≤0.75
三氧化二铝(Al_2O_3)	≤0.2		

无定形元素硼　产品规格（企业标准）见附表 3 所列。

其产品元素硼纯度可达 92％～95％，甚至更高。

附表 3　无定形元素硼的产品规格

指标名称	指标	指标名称	指标
硼(B)/％	≥90	前苏联 BTYrxл	48～53
参考规格	美国 Borax & Chem corp	无定形元素硼(B)含量/％	≥92.5
		硼总含量/％	>94
无定形元素硼(B)含量/％	90～92	水含量/％	≤0.3
	95～97	粒度/μm	≤10

高纯度无定形元素硼　产品规格（企业标准）见附表 4 所列。

附表 4　高纯度无定形元素硼的产品规格（企业标准）　　单位：％

指标名称	指标	指标名称	指标
硼(B)含量	99.99(氢化物裂解法)	硼含量	99.999
硼(B)含量	99.999(BCl_3 氢还原法)	镍、锰、钴、银、铬、铋分别为	1×10^{5}
硅(Si)	1×10^{-4}	钛	2×10^{5}
镁(Mg)	1×10^{-5}	钡、磷、铅、锌、铊、钙分别为	5×10^{5}
产品为无定形暗	(溴化硼氢还原法)	铜含量	5×10^{4}
棕色粉末		铝、铁分别为	1×10^{4}
细度	200 目		

硼-10 同位素　产品规格（企业标准）见附表 5 所列。

附表 5　硼-10 同位素的产品规格（企业标准）

指标项目	指标	指标项目	指标
外观	清澈透明为黄色液体	前苏^{10}B丰度/%	95～96
^{10}B丰度/%	90～95	英国^{10}B丰度/%	95
相对密度(25℃)	1.12	美国^{10}B丰度/%	92～93
参考规格			

过硼酸钠　质量标准见附表 6～附表 9 所列。

附表 6　过硼酸钠质量指标 GB 1623—79　　单位：%

指标项目	指标	指标项目	指标
含量($NaBO_3 \cdot 4H_2O$)	≥96.0	稳定度	≥90.0
铁	≤0.003		

附表 7　化学要求

指标名称	A 级	B 级	指标名称	A 级	B 级
有效氧(O)≥	9.5	9.5	重金属(以 Pb 计)≤	0.002	
氯(Cl^-)≤	0.003		铁(Fe)≤	0.002	
磷酸盐(PO_4^{2-})≤	0.003		3%溶液的 pH 值	0.001	9.9～10.3
硫酸盐(SO_4^{2-})≤	0.005				

注：A 级——分析试剂；B 级——工业级。

附表 8　过硼酸钠检验的取样

每批桶数	取样桶数	每批桶数	取样桶数
3～150	3	7000～20000	10
151～1200	5	20000 以上	20
1200～7000	8		

附表 9　过硼酸钠质量标准　　单位：%

活性氧	最低为 10	二氧化硅(SiO_2)	0.04～0.07
过硼酸钠	最低为 96	氧化镁(MgO)	近似 0.02
铁(Fe^{3+})	最高不超过 0.001		

偏硼酸钡

产品规格　涂料用偏硼酸钡按 GB 9759—88 要求应符合附表 10 所列指标。

附表 10　涂料用偏硼酸钡的技术要求

项目	指标	项目	指标
氧化钡/%	54～61	水悬浮液 pH 值	9～10.5
三氧化二硼/%	21～61	筛余物(20 目)/%	0.5
二氧化硅/%	4～9	吸油量/(g/100 目颜料)	30
水可溶分/(g/100ml)	0.30	挥发物/%	1

硼酸铅　产品规格（企业标准）见附表 11 所列。

附表 11　硼酸铅企业标准

指标名称	硼砂法	硼酸法
硼酸铅(以 Pb 计)/%	—	74～78
颜色	白色	白色
色光	接近标准样品	—
水分/%	≤3	≤3
吸油量/%	46±3	25～30
干性实验/min	接近标准样品	≤25
透明度		—

前苏联技术条件 TY6-08-377—77 对产品的主要要求见附表 12 所列。

附表 12　TY6-08-377—77 的主要指标

指标名称	规格	指标名称	规格
外观	白色粉末	Fe_2O_3/%	≤0.05
B_2O_3/PbO	0.39～0.40	Pb/%	≤0.07
B_2O_3/%	≥27.3		

偏硼酸钠　产品规格

美国照相级偏硼酸钠规格 ANSIPH 4.231—1982 对产品有如下要求（见附表 13 所列）。

附表 13　ANSIPH 4.231—1982 技术指标

项目	标准	项目	标准
外观	白色晶体	重金属(以 Pb 计)/%	≤0.001
主含量/%	≥98.5	铁(Fe)/%	≤0.003
	≤102.0	碳酸盐/%	通过实验
pH 值(25)	10.80～11.10	对硝酸银、氢氧化铵溶液反应	通过实验
卤化物(以 Cl 计)/%	≤0.1	溶液外观	通过实验

五水四硼酸钠　质量规格（辽 Q—83）（企业标准）见附表 14 所列。

附表 14　五水四硼酸钠的质量规格（辽 Q—83）（企业标准）　单位：%

项目	指标	项目	指标
五水四硼酸钠（$Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$）	≥99.6	硫酸盐（SO_4^{2-}）	≤0.011
碳酸钠（Na_2CO_3）	≤0.33	氯化物（Cl^-）	≤0.0067
水不溶物	≤0.015	铁（Fe_2O_3）	≤0.0025

无水硼砂　参考规格（美国硼砂和化学公司）见附表 15 所列。

附表 15　无水硼砂的参考规格（美国硼砂和化学公司）　单位：%

项　　目	标　　准	精　　制
$Na_2B_4O_7$	99.49	99.48
磁性铁（Fe_3O_4）	0.00006	0.0004
酸不溶物	0.0017	0.0010
SO_3	0.05	0.053

我国企业标准见附表 16 所列。

附表 16　我国企业标准　单位：%

指标名称	指标	指标名称	指标
无水硼砂（以 $Na_2B_4O_7$ 计）	≥98	氯化钠（以 Na_2O 计）	≥30
三氧化二硼（以 B_2O_3 计）	≥68	铁（Fe）	≤0.003
氯（Cl）	≤0.1	二氧化硫（SO_2）	≤0.1
三氧化二铝（Al_2O_3）	≤0.025	氧化钙（CaO）	≤0.005
氧化镁（MgO）	≤0.01	二氧化硅（SiO_2）	≤0.2
水（H_2O）	无		

电容器硼砂　质量规格（企业标准）见附表 17 所列。

附表 17　电容器硼砂质量规格（企业标准）　单位：%

指标名称	指标	指标名称	指标
$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ 含量	≥99.5	硫酸盐（SO_4^{2-}）	0.0005
杂质最高含量		磷酸盐（PO_4^{3-}）	0.001
盐酸不溶物	0.01	铁（Fe）	0.0005
氯化物（Cl^-）	0.0001	重金属（以 Pb 计）	0.0005

试剂硼砂　质量指标（GB 628—78）见附表 18、附表 19 所列。

H_3BO_3 含量

附表 18　H_3BO_3 含量　单位：%

指标名称	指标	指标名称	指标
分析纯	≥99.5	化学纯	≥99.0

附表 19　试剂硼砂质量标准　　单位：%

指标名称	分析纯	化学纯	指标名称	分析纯	化学纯
澄清度实验	合格	合格	硫酸盐(SO_4^{2-})	0.002	0.01
水不溶物	0.005	0.02	磷酸盐(PO_4^{3-})	0.0005	0.003
乙醇溶解度实验	合格	合格	钙(Ca)	0.002	0.01
氢氟酸不挥发物(以硫酸计)	0.015	—	铁(Fe)	0.0005	0.002
甲醇不挥发物(以硫酸计)	0.05	0.30	砷(As)	0.0001	0.0005
氯化物(Cl^-)	0.0005	0.002	重金属(以 Pb 计)	0.0005	0.003

摄影用硼砂　国家标准（GB 10555 -89）见附表 20 所列。

附表 20　摄影用硼砂国家标准

指标名称	指标	指标名称	指标
硼砂($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$)/%	≥99.0	水溶液外观	合格
重金属(Pb)/%	≤0.002	硝酸银氨溶液反应	合格
pH 值	9.1～9.3		

电容器用硼酸、高纯分析试剂用硼酸、药用硼酸、摄影行业配制感光材料冲洗用硼酸，其质量规格见附表 21～附表 24 所列。

附表 21　电容器及电子元件制造用 H_3BO_3 标准　　单位：%

指标名称		指标	指标名称		指标
硼酸(H_3BO_3)	≥	99.5	磷酸盐(PO_4^{3-})	≤	0.001
水不溶物	≤	0.005	钙(Ca)	≤	0.005
甲醇不挥发物	≤	0.05	铁(Fe)	≤	0.0005
氯化物(Cl^-)	≤	0.0001	重金属(以 Pb 计)	≤	0.0005
硫酸盐(SO_4^{2-})	≤	0.0005	砷(As)	≤	0.0002

注：沪 Q/HG11-124—82。

附表 22　药用硼酸标准　　单位：%

指标名称		指标	指标名称		指标
硼酸(H_3BO_3)	≥	99.5	磷酸盐(PO_4^{3-})	≤	0.010
溶液的澄清度		合格	钙盐	≤	0.010
乙醚溶液的澄清度		合格	镁盐	≤	0.010
氯化物(以 Cl^- 计)	≤	0.010	铁盐	≤	0.010
硫酸盐(以 SO_4^{2-} 计)	≤	0.040	重金属	≤	0.0010

注：中国药典（1990 年版）。

高纯度分析试剂硼酸标准

（1）硼酸（H_3BO_3）含量：99.5%（GB 2299—80）。

（2）杂质最高含量以%计。

附表 23　高纯分析试剂硼酸杂质最高含量　　单位：%

指标名称	指标	指标名称	指标
澄清度实验	合格	钾(K)	1×10^{-3}
水不溶物	5×10^{-3}	锰(Mn)	1×10^{-5}
钛(Ti)	5×10^{-5}	铁(Fe)	5×10^{-5}
铬(Cr)	2×10^{-5}	钴(Co)	5×10^{-5}
乙醇溶液实验	合格	镍(Ni)	5×10^{-5}
氢氟酸不挥发物(以硫酸计)	1.5×10^{-2}	铜(Cu)	5×10^{-5}
氯化物(Cl^-)	5×10^{-4}	锌(Zn)	5×10^{-5}
硫酸盐(SO_4^{2-})	2×10^{-3}	砷(As)	5×10^{-5}
磷酸盐(PO_4^{3-})	1×10^{-4}	银(Ag)	2×10^{-6}
硅酸盐(以 Si 计)	2×10^{-4}	镉(Cd)	6×10^{-5}
钙(Ca)	2×10^{-4}	锡(Sn)	5×10^{-5}
钠(Na)	1×10^{-3}	铅(Pb)	5×10^{-5}
镁(Mg)	5×10^{-5}	铋(Bi)	2×10^{-5}
铝(Al)	2×10^{-4}		

附表 24　感光材料冲洗药液用硼酸标准　　单位：%

指标名称	指标	指标名称	指标
硼酸(H_3BO_3)	99	铁(Fe)	0.001
水溶液外观	合格	重金属(以 Pb 计)	0.001
灼烧失量	0.3	硝酸银铵溶液反应	合格

注：GB 10554—89。

五硼酸铵　见附表 25 所列。

附表 25　五硼酸钠指标　　单位：%

指标名称	指标	指标名称	指标
参见规格(企业标准)		重金属(以 Pb 计)	≤0.002
五硼酸铵	≥98	氯化物	≤0.001
硫酸盐	≤0.001	钙、镁	≤0.01
铁	≤0.01	砷	≤0.001

硼酸锰产品规格　见附表 26 所列。

附表 26　硼酸锰企业标准

指标名称	指　　标
外观	白色(带棕色)均匀粉末
含水量/%	≤4
干燥性(硼酸锰:3# 油)	在 1∶1 时 105～110℃烘 10min 内表面结膜
流动性/%	与标准样品接近

五硼酸钾产品规格　前苏联技术条件 TY-08-354—76 规格五硼酸钾应符合附表 27 的技术要求。

附表 27　五硼酸钾技术条件　　单位：%

项　目	指　标	项　目	指　标
外观	白色结晶粉末	水不溶物	≤0.1
B_2O_3	≥58.5	硫酸盐（以 SO_4^{2-} 计）	≤0.05
K_2O	≥16.5	筛余量（1.25mm）	无
过剩 K_2O	0.7～1.7	（0.16mm）	99.0
Fe	≤0.01		

偏硼酸镁　产品规格（企业标准）见附表 28 所列。

附表 28　偏硼酸镁产品规格　　单位：%

指标名称	指标	指标名称	指标
含量[$Mg(BO_2)_2 \cdot H_2O$]	≥98.5	盐酸不溶物	≤0.02
氯化物（Cl^-）	≤0.005	硫酸盐（SO_4^{2-}）	≤0.02
铁（Fe）	≤0.002	重金属（以 Pb 计）	≤0.002
钙（Ca^{2+}）	≤0.02	硝酸盐（NO_3^-）	≤0.003
磷酸盐（PO_4^{3-}）	≤0.002	砷（As）	≤0.0001
钡（Ba）	≤0.005	氨（NH_3）	≤0.002

硼酸锌质量标准　见附表 29 所列。

附表 29　硼酸锌（低水）（企业标准）　　单位：%

指标名称	一级	二级	指标名称	一级	二级
氧化锌（ZnO）含量	37.5±1.5	37.6±1.5	筛余量（325 目）	0.5	1.0
三氧化二硼（B_2O_3）含量	48.0±1.5	48.0±1.5	（200 目）	不规定	不规定
游离水（H_2O）含量	0.5	1.0			

七水硼酸锌　见附表 30 所列。

附表 30　七水硼酸锌（苏联 TY 6-08-467—80）

指标名称	A 级	B 级	指标名称	A 级	B 级
外观	白色粉末	白色粉末	硫酸盐（SO_4^{2-}）含量/%	不规定	无
B_2O_3/ZnO（质量比）	1.28～1.31	1.28～1.31	湿含量/%	≤1.0	≤1.0
B_2O_3 含量/%	≥40.5	≥40.5	白度/%	不规定	≤90.0
FeO_3 含量/%	≤0.05	≤0.05	细度/μm	不规定	≤20

四硼酸锂　质量规格：硼酸锂（$Li_2B_4O_7$）99.9%；粒度<100 目。

三硼酸锂　质量标准见附表 31 所列。

附表 31　三硼酸锂质量规格

指标名称	指标	指标名称	指标
传送波阵面畸形（633nm）	≥λ/8	通光孔径，中心面积/%	90
尺寸误差 W	±0.1mm	平整度（633nm）	λ/8
H	±0.1mm	角误差	$\Delta\theta \leq \pm 0.5°$
L	+0.2mm－0.1mm		$\Delta\phi \leq \pm 0.5$

磷酸硼 质量规格

B_2O_3 33.48%，P_2O_5 66.01%。其中 P_2O_5 ∶ B_2O_3 = 0.96（摩尔），吸水吸附容量 V_{H_2O} = 0.21cm³/g。

乙硼烷 参考规格（美国联碳公司1983，电子工业用）见附表32所列。

附表32 乙硼烷参考规格

指标名称	指标	指标名称	指标
比热容/(m³/kg)	0.87	气体密度(NTP)/(kg/m³)	1.145
沸点/℃	-92.5	临界温度/℃	16.7
相对密度(空气=1)	0.95		

硼氢化钠

液体产品企业标准见附表33所列。

附表33 硼氢化钠液体产品企业标准 单位：%

指标名称	指标	指标名称	指标
外观	棕黄色强碱性液体	硼氢化钠	≥5
注离碱	≤30		

固体产品意大利ANIC公司标准见附表34所列。

附表34 固体产品意大利ANIC公司标准

指 标 名 称	指 标	指 标 名 称	指 标
外观	白色微晶固体	典型值/%	98
含量(以 $NaBH_4$ 计)/%	≥97	表观密度/(g/ml)	0.4

硼氢化钾 产品规格

企业标准

外观为白色粉末或疏松状晶体。

硼氢化钾为优级品>95%，甲级品>92%，乙级品>90%。

三氟化硼 参考规格见附表35所列。

附表35 美国联合碳化物公司（1983）技术条件

指 标 名 称	指 标	指 标 名 称	指 标
含量(以 BF_3 计)/%	≥99.5(CGA330)	四氟化硅/%	0.01(在特定条件下测得)
二氧化硫/%	0.01(在特定条件下测得)	沸点/℃	-99.9
相对密度(空气=1)(21℃)	2.387	气体密度(NTP)/(kg/m³)	2.85
临界压力/MPa	4.805	临界温度/℃	-12.3
包装:容器规格	K	内装实物/kg	27.3
容器内压力/MPa	13.79	毛重/kg	87.7
空气/%	0.3(在特定条件下测得)		

三氟化硼乙醚　产品规格（企业标准）见附表36所列。

附表36　三氟化硼乙醚产品规格（企业标准）　　单位：%

指标名称	指　标	指标名称	指　标
外观	棕色液体	水分	≤0.3
三氟化硼(BF_3)含量	46.8～47.8		

三氟化硼丁醚　产品质量规格：粗品纯度一般在86.2，三氟化硼（BF_3）含量29.5%；精品三氟化硼（BF_3）含量33.4%。

三溴化硼　产品规格（企业标准）见附表37所列。

附表37　三溴化硼产品规格（企业标准）　　单位：%

指标名称	指　标	指标名称	指　标
三溴化硼(BBr_3)	≥99.998	铁(Fe)	$\leqslant 2\times10^{-5}$
镁(Mg)	$\leqslant 10^{-5}$	铝(Al)	$\leqslant 4\times10^{-5}$
铜(Cu)	$\leqslant 10^{-5}$	钛(Ti)	$\leqslant 3\times10^{-5}$
锰、镍、钼、银、铋、锡、镓	各均$\leqslant 3\times10^{-5}$		

三氯化硼　产品规格（企业标准）见附表38所列。

附表38　三氯化硼产品规格（企业标准）　　单位：%

指标名称	指标	指标名称	指标
三氯化硼	≥99	游离氯	≤0.005

三氯化硼参考规格（美国联合碳化物公司）1983年技术条件见附表39所列。

附表39　三氯化硼参考规格（美国联合碳化物公司）1983年技术条件

指标名称	指标	指标名称	指标
含量(以BCl_3计)/%	≥99.95(在液体下测得，为质量%)	临界温度/℃	178.8
氯(Cl^-)(NTP)/%	0.01(在液体下测得，为质量%)	临界压力/MPa	3.874
光气($COCl_2$)/%	0.09(在液体下测得，为质量%)	包装	
硅(Si)/%	0.01	容器规格	K
比体积/(m^3/kg)	0.206	内装实物/kg	45.5
沸点/℃	12.5	容器内压力/Pa	2.942×10^4
相对密度(21℃)	4.050	毛重/kg	105.5
气体密度(NIP)/(kg/m^3)	1.85	容器材质	不锈钢

氟硼酸铜　产品规格

企业标准（一）见附表40所列。

附表 40 企业标准（一）

指标名称	指标	指标名称	指标
氟硼酸铜含量[$Cu(BF_4)_2 \cdot H_2O$]/%	40～45	pH 值	1～2
游离硼酸(H_3BO_3)/%	3.5～4.5	游离氟硼酸(HBF_4)/%	1～2
		相对密度(20℃)	1.53

企业标准（二）见附表 41 所列。

附表 41 企业标准（二） 单位：%

指标名称	指标	指标名称	指标
铜含量(Cu)	≥12	游离氟硼酸(HBF_4)	≤0.7
游离硼酸(H_3BO_3)	≤1.0	硫酸盐(SO_4^{2-})	≤0.01
铁(Fe)	≤0.003	氯化物(Cl)	≤0.0002

参考规格，日本 Morita kagaku kogyo 技术条件见附表 42 所列。

附表 42 日本 Morita kagaku kogyo 技术条件

指标名称	指标		
	控制值	典型值	
		N 型	A 型
$Cu(BF_4)_2$/%	≥45.0	45.0	45.0
HF/%	≤3.0		
H_3BO_3/%	≤3.0		
Pb/%			0.3
HBF_4/%		2.46	2.6
H_3PO_3		1.36	1.6
密度(25℃)/(kg/L)	1.52～1.53		

氟硼酸亚锡 产品规格（企业标准）见附表 43 所列。

附表 43 氟硼酸亚锡产品规格（企业标准） 单位：%

指标名称	指标	指标名称	指标
锡含量(Sn^{2+})	≥20.3	(SO^{4+})	≤0.8
铁(Fe)	≤0.005	氯(Cl)	≤0.005
硫酸盐($SO_4{}^{2-}$)	≤0.3		

参考规格，日本 Morita kagaku kogyo 技术条件见附表 44 所列。

附表 44 日本 Morita kagaku kogyo 技术条件

指标名称	指标		
	控制值	典型值	
		N 型	A 型
含量[$Sn(BF_4)_2$]/%	≥45.0	45.3	45.2
HF/%	3.0		
Pb/%		—	0.3

续表

指标名称	指标		
	控制值	典型值	
		N型	A型
H_3BO_3/%	≤3.0	2.0	2.3
HBF_4/%		0.5	1.9
特征性数据			
密度/(g/cm³)	1.56～1.57	1.60～1.61	1.60～1.61
含量	45%	47%	47%

氟硼酸钠　产品规格（企业标准）见附表45所列。

附表45　氟硼酸钠产品规格（企业标准）

指标名称	指标	指标名称	指标
氟硼酸钠($NaBF_4$)总量/%	≥98	水溶解试验	合格
水溶液(10%)pH值	2～4	氯化物(Cl^-)/%	≤0.005
硫酸盐(SO_4^{2-})/%	≤0.005	磷酸盐(PO_4^{3-})/%	≤0.01
铁(Fe)/%	≤0.005	铅(Pb)/%	≤0.004
二氧化硅(SiO_2)/%	≤0.5		

氟硼酸锂　产品规格（企业标准）见附表46所列。

附表46　氟硼酸锂产品规格（企业标准）　　单位：%

指标名称	固体	液体	指标名称	固体	液体
氟硼酸锂 $LiBF_4$>	98.0	50.0	氯化物(Cl^-)≤	0.10	0.05
磷酸盐(PO_4^{3-})	0.02	0.01	硫酸盐(SO_4^{2-})≤	0.10	0.05
铁(Fe)≤	0.01	0.005	硅酸盐(SiO_2)≤	0.02	0.01
重金属(Pb)	0.01	0.10			

氟硼酸铵　产品规格（企业标准）见附表47所列。

附表47　氟硼酸铵产品规格（企业标准）

指标名称	指标	指标名称	指标
氟硼酸铵(NH_4BF_4)/%	≥98	水溶解试验	合格
水溶液(1%)pH值	3.5～5	氯化物(Cl^-)/%	≤0.005
硫酸盐(SO_4^{2-})/%	≤0.008	磷酸盐(PO_4^{3-})/%	≤0.005

氟硼酸钾　产品规格（企业标准）见附表48所列。

附表 48　氟硼酸钾产品规格（企业标准）　　单位：%

指标名称	指标	指标名称	指标
氟硼酸钾(KBF_4)	≥98	游离酸(HF)	0.1
游离碱(KOH)	0.1	氯化物(Cl^-)	0.002
磷酸盐(PO_4^{3-})	0.005	硫酸盐(SO_4^{2-})	0.002
铁(Fe)	0.002	重金属(Pb)	0.001
氟硅酸钾(K_2SiF_6)	0.3		

参考规格　日本 Morita kagaku kogyo 技术条件见附表 49 所列。

附表 49　日本 Morita kagaku kogyo 技术条件

指标名称	指标		指标名称	指标	
	控制值	典型值		控制值	典型值
含量(KBF_4)/%	≥98	99.1	熔点/℃	530	530
水分/%		0.01	堆积密度/(kg/L)	1.2～1.3	1.2～1.3
特征性数据			粒度/目(筛孔)	平均 150～250	平均 150～250
密度/(g/cm³)	2.505	2.505	溶解度	微溶于乙醇中	微溶于乙醇中

氟硼酸（HBF_4）　产品规格（企业标准）见附表 50 所列。

附表 50　氟硼酸产品规格（企业标准）

指标名称	指　标	指标名称	指　标
氟硼酸(KBF_4)含量/%	≥49.5	游离硼酸(H_3BO_3)/%	≤2.5
铁(Fe)/%	0.01	氯(Cl^-)/%	≤0.03
硫酸盐(SO_4^{2-})/%	0.03	相对密度(20℃)	1.40

参考规格　日本 Morita kagaku kogyo 技术条件见附表 51 所列。

附表 51　日本 Morita kagaku kogyo 技术条件

指标名称	指　标		
	控制值	典型值	
		A 型	B 型
含量(HBF_4)/%	≥42.0	42.3	42.6
HF/%	≤3.0		
Pb/%	—	0.2	—
H_3BO_3/%	≤3.0	1.9	1.2
特征性数据			
密度(25℃)/(g/cm³)	1.31～1.33		
折射率(20%水溶液,20℃)	1.3284		
溶解度	与水,乙醇互溶		

氟硼酸铅

参考规格　日本 Morita kagaku kogyo 技术条件见附表 52 所列。

附表 52　日本 Morita kagaku kogyo 技术条件

指标名称	指标		指标名称	指标	
	控制值	典型数据		控制值	典型数据
含量[$Pb(BF_4)_2$]/%	≥45.0	45.5	氟硼酸/%	1.5	
HF/%	≤3.0		密度/(kg/L)		
H_3BO_3/%	≤3.0	1.8	45%时 1.66～1.67,50%时 1.72～1.73		

氟硼酸锌　产品规格：(英国 BS 2657—74 电镀用产品标准)

氟硼酸锌溶液，外观清亮，无色或接近无色的溶液。化学组成（以金属计）含量应不小于 200g/L，游离氟硼酸（以 HBF_4 计）含量不大于 20g/L，游离硼酸（以 H_3BO_3 计）含量不大于 60g/L。其氟硼酸溶液的杂质含量不超过下列限量，见附表 53 所列。

附表 53　氟硼酸溶液的杂质含量限量　单位：g/L

指标名称	指标	指标名称	指标
铅(以 Pb 计)≤	0.5	铜(以 Cu 计)≤	0.5
铁(以 Fe 计)≤	1.0	硫酸盐(SO_4^{2-} 计)≤	5.0
二氧化硅(以 SiO_2 计)≤	10.0%		

参考规格（国内企业标准）：

氟硼酸锌含量［以 Zn（BF_4）$_2$·$6H_2O$］≥97%；铁（Fe）0.01%；硅酸盐（SiO_2）0.04%。

氟硼酸镉　质量规格见附表 54 所列。

附表 54　氟硼酸镉质量规格　单位：%

指标名称	指标	指标名称	指标
$Cd(BF_4)_2$	≥50	Fe	≤0.01
Cd	≥20	HF	≤2
HBF_4	≤0.5		

氟硼酸镍　质量规格见附表 55 所列。

附表 55　氟硼酸镍质量规格（企业标准）　单位：%

指标名称		固体	液体	指标名称		固体	液体
$Ni(BF_4)_2 \cdot H_2O$	≥	98.0	50.0	氯化物(Cl^-)	≤	0.10	0.05
磷酸盐(PO_4^{3-})	≤	0.01	0.005	硫酸盐(SO_4^{2-})	≤	0.30	0.05
铁(Fe)	≤	0.005	0.002	硅酸盐(SiO_2)	≤	0.01	0.005
重金属(Pb)	≤	0.10	0.05	水溶解试验		合格	合格

碳化硼

质量标准：碳化硼技术条件（JB 3249—83）规定，其化学成分符合附表 56 规定。

附表 56　碳化硼技术条件（JB 3249—82）　　单位：%（质量）

粒度范围	碳化硼不少于	$B_{总}$ 不少于	杂质		
			B_2O_3 不多于	C 游离不多于	Fe_2O_3 不多于
4# ～90#	95.0	76	0.3	2.0	1.0
100# ～240#	94.0	76	0.4	3.0	1.5
W63～W14	90.0	74	0.4	5.0	2.0
W10～W7	880	72	0.5	5.0	2.0
W5	85.0	70	0.7	5.0	2.0

注：粒度及其组成 4# ～240# 应符合 GB 2477—85 磨料粒度及其组成的规定。

氮化硼

产品规格见附表 57 所列。

附表 57　氮化硼产品规格

质量标准	等离子法	硼砂、氯化铵法	硼砂、尿素法	卤化硼法
BN/%	>99	95～98	93～97	97～98

硼铁合金

产品规格　部颁标准（YB-65—77）。

本标准适用于炼钢或铸铁中作硼元素加入剂之硼铁。

硼铁按其硼、碳含量及其杂质不同，分属两类四个牌号，见附表 58 所列。

附表 58　硼铁合金标准

分类	牌号		化学成分/%					
	汉字	代号	硼	碳	硅	铝	硫	磷
				不大于				
低碳	硼 20	B20	19～24	0.1	4		0.01	0.02
（炼钢用）	硼 10	B10	9～14	0.1	10		0.01	0.1
中钢	硼 15	B15	14～19	2.5	10		2	0.2
铸铁用	硼 5	B5	4～9	2.5	15		3	0.2

磷化硼

质量规格见附表 59 所列。

附表 59　磷化硼质量规格

不同工艺方法	B，P 规格		B，P 纯度规格
	B/%	P/%	
B+P	27.92	71.04	高纯度 99.99%（含 BP）
BCl_3+PH_3	25.33	73.74	一般纯度 99%（含 BP）
$BCl_3+P_4+H_2$	25.88	74.12	

硼化锆

产品规格

二氧化锆（ZrB_2）含量≥99%，粒度小于5μm粉末。

硼化钙

产品规格

Ca≥30%，B≥50%，C<8%，粒度小于5μm粉末。

硼化钼

产品规格见附表60所列。

附表60　硼化钼产品规格

指标名称	指标	指标名称	指标
硼(B)/%	10～10.4	氧(O)/%	<0.7
碳(C)/%	<0.5	平均粒径/μm	3～6
氮(N)/%	<0.5	二硼化钒(VB_2)/%	99.5

含硼非晶形　质量规格如下所述。

主含量：铁（Fe）92%，硼（B）3%，硅（Si）5%。

其他杂质有铝（Al）<0.01%，钙（Ca）<0.01%，钛（Ti）<0.01%，锰<（Mn）0.15%，磷（P）<0.01及硫（S）<0.05%。

晶体硼酸钙硼酸盐抗粉化剂　质量规格（日本一公司企业标准）见附表61所列。

附表61　晶体硼酸钙硼酸盐抗粉化剂质量规格（日本一公司企业标准）

指标名称	指标	指标名称	指标
外观	浅黄色结晶粉末	二氧化硅及其他有效成分/%	26.0
氧化硼(以B_2O_3计)/%	30.5	粒度/mm	0.5
氧化钙(以CaO计)/%	29.5		

硼纤维　产品规格（企业标准）见附表62所列。

附表62　硼纤维产品规格（企业标准）

射频加热法产品		水银法产品	
硼纤维直径/μm	φ100和φ140	硼纤维直径/μm	φ130和φ140
抗张强度/Pa>	3.43×10^9	抗张强度/Pa	$(2.55\sim3.24)\times10^9$
弹性模量/Pa	$(3.8\sim3.9)\times10^{11}$	弹性模量/Pa	$(3.2\sim3.9)\times10^{11}$
		可弯曲最小直径/mm	6

参考规格（美国某公司）见附表63所列。

附表 63　参考规格

指标名称	指标	指标名称	指标
型号	“纳姆哥 5505”	拉伸强度/Pa	$(2.76\sim3.45)\times10^{9}$
硼纤维直径/mm	$\phi0.102$	平均/Pa	3.11×10^{9}
密度/(kg/m^{3})	2.60×10^{3}	平均弹性模量/Pa	4.0×10^{11}

含硼生铁　产品质量指标如下所述。

除铁为主要成分外，含 B 0.2%，Si 2.0%～2.5%，S<0.15%。

附录二　含硼材料相关企业简介

1. 南通鸿志化工有限公司

南通鸿志化工有限公司是国内一家大型医药、农药中间体还原剂生产企业，主要生产高级加氢还原剂、硼氢化钾、硼氧化钠、医药中间体、硼酸三甲酯、硼酸三异丙酯、硼酸三乙酯等产品。年产硼氢化钾 2000 吨，硼氢化钠 500 吨，硼酸三异丙酯 500 吨，高纯硼酸三甲酯 500 吨、硼酸三乙酯 200 吨的生产基地，以满足广大客户的需求。

公司技术力量雄厚，检测手段齐全，质量体系完善，产品质量上乘，ISO9001：2000 标准认证企业，产品畅销全国各地，并出口到德国、日本、韩国、印度等国家，深受广大国内外用户的好评和信赖。

科技创新，赶超先进，是我们发展的永恒目标。以诚结友，你我满意，互惠互利，是我们公司成功的特色道路。公司董事长钱兵荣先生欢迎社会各界的领导、专家、教授及各位有识之士惠顾本公司，并伸出友谊之下，与我们公司联谊，同结合作之友、同开友谊之花。

公司主要产品：

硼氢化钾、硼氢化钠、硼酸三甲酯、硼酸三异丙酯、硼酸三乙酯。

电话：0513-87833666

传真：0513-87833968

邮政编码：226512

通讯地址：江苏省如皋市林梓镇高阳西路 1 号

邮　　箱：sales@hzpharm. com

2. 金昌西立化工有限公司

金昌西立化工有限公司硼酸厂成立于 2001 年，是集硼酸、硫酸镁生产和销售为一体的专业性化工企业。

公司坐落在享有“镍都”美称的甘肃金昌市高新技术开发区，占地面积 12000 平方米，年生产“西立”牌硼酸 5000 吨，硫酸镁 12000 吨。硼酸、硫酸镁生产采用了目前国内先进的生产工艺，拥有一流的生产设备和现代化的流水线作业、完善的检测设施和程序。企业凭借着先进的管理理念、优秀的员工队伍，为用户提供质量稳定的硼酸产品。

公司拥有良好的管理团队和优秀的员工队伍，其中高级工程师 3 名，工程师和助理工程师数名，管理人员都具有大专以上学历，具有技术开发优势和科技创新优势。

总经理孟志科表示，质量和信誉是西立发展的根基，我们将一如既往，以“求精、创新、诚信、共赢”为宗旨，竭诚为客户提供最优质的产品和

服务。

地址：甘肃省金昌市高新技术开发区B区
电话：0935-8336858
手机：13884500226
传真：0935-8337591
邮政编码：737100

3. 山东青州龙基特陶新材料化工有限公司

山东青州龙基特陶新材料化工有限公司是一家专门从事生产经营特陶和硼无机物金属材料的高科技民营企业，生产工艺先进，技术力量雄厚，检测手段齐全，公司的主导产品是六方氮化硼粉末及制品、二硼化钛及其制品。

公司凭借雄厚的技术实力和永无止境的创新精神，不断改进生产工艺，使产品质量始终处于国内同行业之前列。我们始终坚持以先进的研发手段，严格的管理，精益求精的产品质量，强有力的销售和服务网络为客户提供满意的服务，产品已出口至德国、日本等国家和地区，赢得广大客户由衷的信赖和支持。

我们期盼与您携手，共同开创无机新材料领域的美好明天。

总经理：于德江
电话：0536-3702267
传真：0536-3702267
邮编：262521
地址：山东省青州市五里镇

4. 丹东市恒泰环保设备有限公司

丹东市恒泰环保设备有限公司是专业制造除尘设备、脱硫设备、污水处理设备的环保企业。我公司设计制造的除尘、脱硫等设备适用于冶金、矿山、电熔镁砂、硼化工、建材等行业。我公司生产的袋式除尘设备具有无脉冲反吹、能耗低、耐高温、回收量高等特点。在国内众多大型冶金、焦化、硼、镁行业得到广泛使用并得到一致好评。其主要产品有以下一些。

(1) 大中小型除尘设备及配件。

(2) 初、中、高效空气过滤器及过滤材料。

(3) 常温、耐高温、防静电除尘布及布袋。

总经理：任建立
地址：辽宁省凤城市白旗镇
电话：0415-8270366
传真：0415-8270266
网址：www. ddhengtai. com
邮箱：ddhthb@126. com

新型含硼材料

XINXING HANPENG CAILIAO

销售分类建议：精细化工

ISBN 978-7-122-07242-9



定价：49.00元



www.cip.com.cn
读科技图书 上化工社网

[General Information]
□□=□□□□□□
□□=
□□=212
SS□=0
DX□=
□□□□=
□□□=